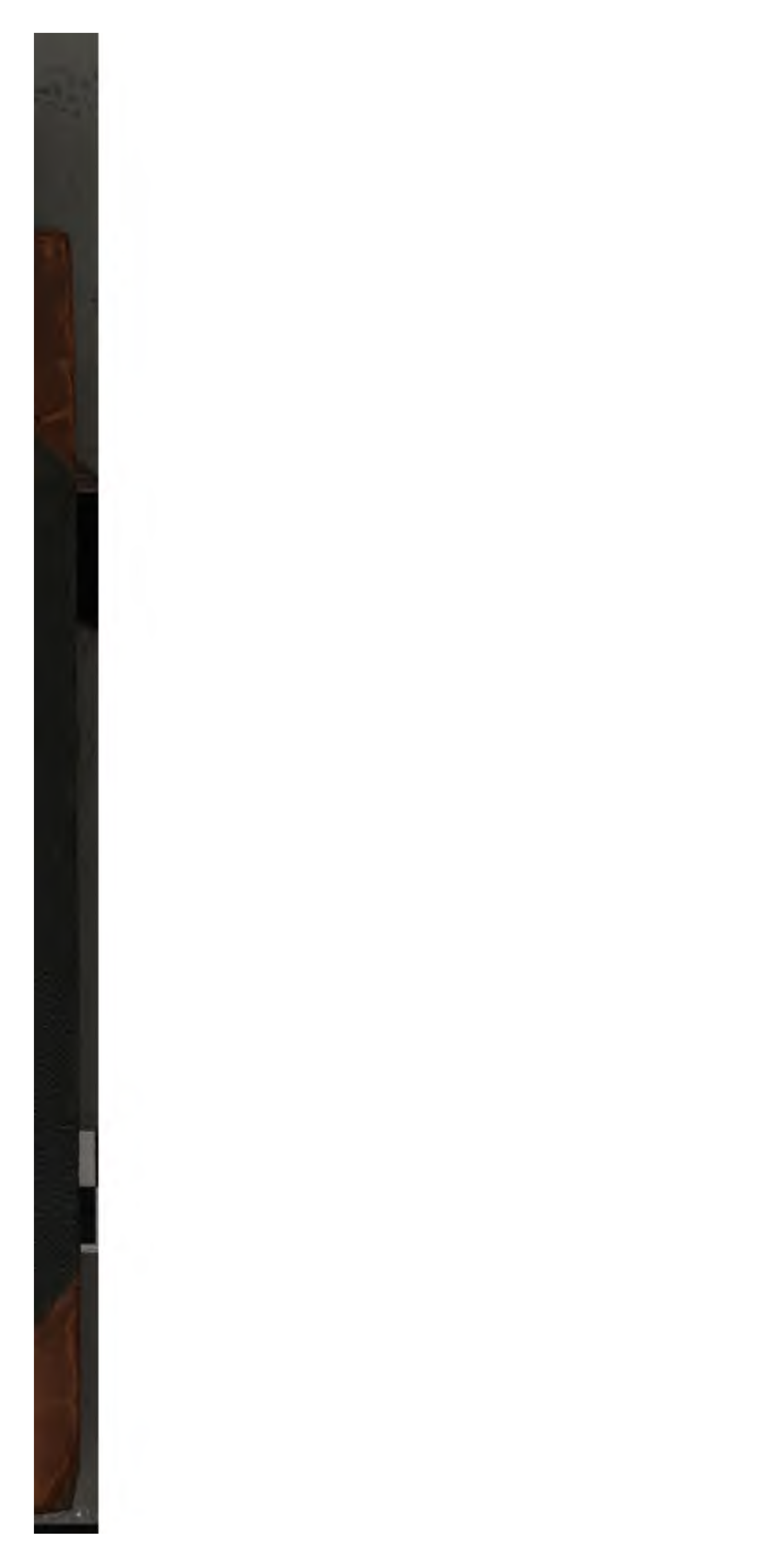
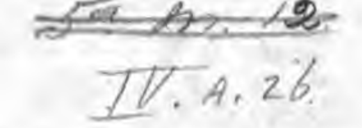


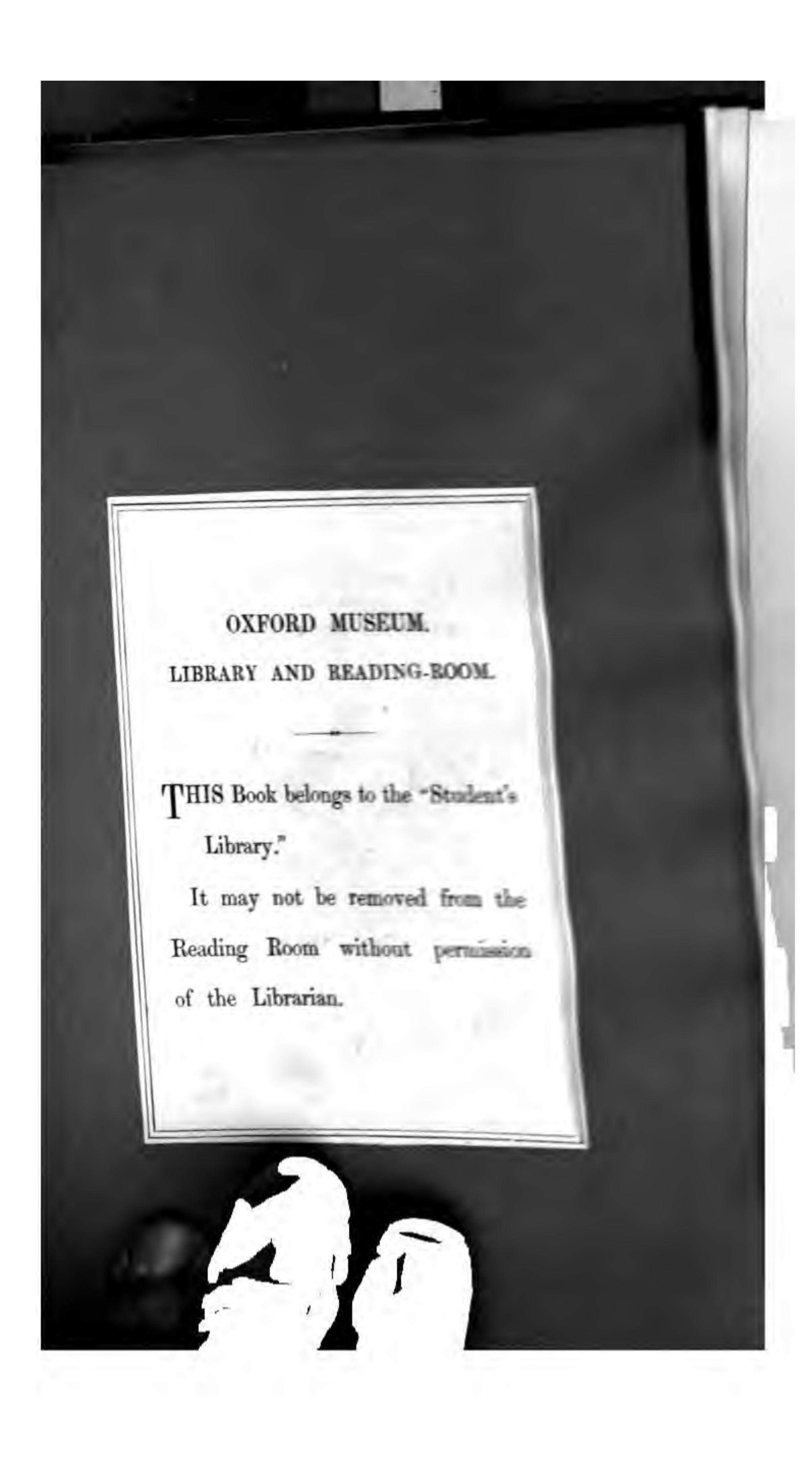











OXFORD MUSEUM.
LIBRARY AND READING-ROOM.
THIS Book belongs to the "Student's Library."
It may not be removed from the Reading Room without permission of the Librarian.









# LEHRBUCH

DER

# EXPERIMENTALPHYSIK

BEARBEITET VON

DR. ADOLPH WÜLLNER,
PROFESSOR DER PHYSIK AN DER KÖNIGL. POLYTECHNISCHEN SCHULE ZU AACHEN.

**DRITTER BAND.**

DIE LEHRE VON DER WÄRME.

MIT VIELEN HOLZSCHNITTEN.



[DRITTE AUSGABE.]

**ZWEITE VIELFACH UMGEARBEITETE UND VERBESSERTE AUFLAGE.**

LEIPZIG,
DRUCK UND VERLAG VON B. G. TEUBNER.
1871.

# LEHRE VON DER WÄRME

VOM STANDPUNKTE

DER MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE

BEARBEITET VON

DR. ADOLPH WÜLLNER,

PROFESSOR DER PHYSIK AN DER KÖNIGL. POLYTECHNISCHEN SCHULE ZU AACHEN.



MIT VIELEN IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

LEIPZIG,

DRUCK UND VERLAG VON B. G. TEUBNER.

1871.

# VORREDE.

Den Standpunkt, von welchem aus die Lehre von der Wärme in vorliegendem Bande bearbeitet ist, habe ich bereits in der Vorrede zur zweiten Auflage der Experimentalphysik im allgemeinen dargelegt. Wie dort angedeutet wurde, habe ich versucht die ganze Lehre von der Wärme auf Grundlage der mechanischen Auffassung der Wärme durchzuführen. Nach Vorführung der Ausdehnungserscheinungen, welche als die Basis der Thermometrie immer an der Spitze der Lehre von der Wärme behandelt werden müssen, werden deshalb sofort die Erscheinungen der Wärmestrahlung und Leitung besprochen, aus welchen sich dann mit grosser Wahrscheinlichkeit der Schluss ergibt, dass das Wesen der Wärme in einer Molekularbewegung besteht. Dieser Schluss wird im dritten Kapitel dann definitiv aus dem Princip der Erhaltung der Kraft gezogen und, nach Besprechung der Art der Bewegung, welche Wärme genannt wird, durch die Arbeiten von Joule und Hirn über das mechanische Aequivalent der Wärme begründet. Daran schliesst sich die Entwicklung der dem Satze von der Aequivalenz einer gegebenen Wärmemenge mit einer gewissen Arbeitsmenge entsprechenden Gleichungen und die Ableitung des zweiten Hauptsatzes, welcher die Bedingungen näher präcisirt, unter welchen Wärme in Arbeit umgesetzt, und die Menge der Wärme bestimmt, welche im günstigsten Falle in Arbeit verwandelt werden kann.

Die durch die beiden Hauptsätze gewonnenen Gleichungen machen es dann möglich, im 4. Kapitel bei der Untersuchung der specifischen Wärmen die zu innerer und die zu äusserer Arbeit verbrauchte Wärmemenge zu trennen, und so nach Feststellung des Begriffes von der wahren Wärmecapacität die physikalische Deutung der Sätze von

Dulong, Neumann und Kopp zu geben. Ebenso führen im 5. Kapitel die Grundsätze und Gleichungen der Theorie zu einem tiefern Verständniss der Vorgänge, welche bei der Veränderung des Aggregatzustandes sich zeigen, der Abhängigkeit der Schmelzwärme von der Temperatur und der Schmelztemperatur vom Druck, sowie der Beziehungen zwischen Verdampfungswärme, Dampfdichte und Dampfspannung. Im letzten Kapitel endlich wird durch die Theorie das Verständniss der wenigen allgemeinen Sätze der Wärmeentwicklung durch chemische Prozesse vermittelt.

Es ist selbstverständlich, dass bei dieser Behandlungsweise der Wärme die Anwendung der Differentialrechnung nicht zu vermeiden ist, da wir in der mechanischen Wärmetheorie nothwendig auf Differentialgleichungen geführt werden. Trotzdem aber ist der mathematische Standpunkt dieses Bandes im wesentlichen derselbe wie derjenige der übrigen Bände der Experimentalphysik. Denn ich habe die Kenntniss der Differential- und Integralrechnung nicht vorausgesetzt, sondern die betreffenden Gleichungen und Ausdrücke stets in der Art entwickelt, dass der mit den Principien der Functionenrechnung aus der niedern Analysis vertraute Leser ohne Mühe den Entwicklungen folgen kann.

Aachen, den 15. October 1871.

**A. Wüllner.**

# Berichtigungen zum dritten Bande.

pag. 24 Zeile 5 v. u. statt $s^0$ lies $s_0$<br>
„ 48 „ 6 „ u. „ $\sin^2 \delta_2$ lies $\sin^2 \delta_1$<br>
„ 52 „ 11 „ o. „ $A + C - \frac{A - C}{\cos 2\chi}$ lies $A + C + \frac{A - C}{\cos 2\chi}$.<br>
„ 64 „ 4 „ o. „ $A B$ lies $A_1 B_1$<br>
„ 69 „ 5 „ o. „ $t_0$ „ $t^0$<br>
„ 69 „ 21 „ o. tilge in der Klammer das Zeichen — vor $t$<br>
„ 75 „ 1 „ o. statt hinüberreichend lies hinabreichend.<br>
„ 76 „ 3 „ u. „ $s_1 = \frac{s_0}{1 + t_1}$ lies $\frac{s_0}{1 + a t_1}$<br>
„ 80 „ 7 „ o. „ salycils. lies salicyls.<br>
„ 96 „ 17 „ o. „ $\alpha$ lies $a$<br>
„ 125 „ 16 „ u. „ $+ \alpha t$ lies $1 + \alpha t$<br>
„ 226 „ 1 „ o. „ $\frac{t}{t'}$ lies $\frac{t}{t_1}$<br>
„ 289 „ 22 „ o. „ mit Wasser lies mit heissem Wasser.<br>
„ 298 „ 8 „ o. lies $b = \frac{n \alpha (T - t_0) - (T - t)}{\alpha (T - t_0)}$<br>
„ 313 „ 14 „ u. statt eine $x + dx$ lies: eine Schicht von der Dicke $x + dx$<br>
„ 322 „ 11 „ u. „ bekannter „ §. 45 zu besprechender<br>
„ 328 „ 19 „ o. „ $p h_1$ lies $p h_2$<br>
„ 329 „ 13 „ o. „ $T_1$ „ $T$<br>
„ 336 „ 15 „ u. „ $\frac{df}{dv} dp$ lies $\frac{df}{dp} dp$.<br>
„ 343 „ 4 „ u. „ Temperaturänderung lies Temperaturerniedrigung<br>
„ 372 „ 18 „ u. „ $\frac{v' + v}{\tau' - \tau} (\cdots)$ lies $\frac{v' - v}{\tau' - \tau} (\cdots)$,<br>
„ 379 „ 10 „ o. lies $\frac{\Pi (t + \Sigma \Delta t - \vartheta) - \pi (T - t)}{\pi_1 (T - t)}$<br>
„ 421 „ 15 „ o. nach steht, schalte ein: ohne Aenderung des Wärmeinhalts<br>
„ 446 „ 3 „ u. statt $\left(\frac{dp}{d}\right)_v$ lies $\left(\frac{dp}{dt}\right)_v$<br>
„ 467 „ 11 „ o. „ Chlornatrium lies Chlorlithium<br>
„ 467 nach Zeile 11 schalte ein: Chlornatrium 0,21401 58,5 12,52<br>
„ 591 Zeile 18 v. o. statt 40° lies 30°<br>
„ 593 „ 16 „ o. tilge nach Wärmemenge das Komma und setze dafür und<br>
„ 616 „ 10 „ u. statt $V_0$ lies $V'_0$



# Inhaltsverzeichniss zum dritten Bande.

## Die Lehre von der Wärme.

### Erstes Kapitel.

**Die Thermometrie und Ausdehnung der Körper durch die Wärme.**



### Zweites Kapitel.

**Die Fortpflanzung der Wärme.**

## Drittes Kapitel.

### Mechanische Theorie der Wärme.

## Viertes Kapitel.

### Specifische Wärme.



## Fünftes Kapitel.

### Veränderung des Aggregatzustandes durch die Wärme.

## Sechstes Kapitel.

### Wärmeentwicklung durch chemische Processe.

# Dritter Theil.

# Die Lehre von der Wärme.



# Erstes Kapitel.

## Die Thermometrie und Ausdehnung der Körper durch die Wärme.

### §. 1.

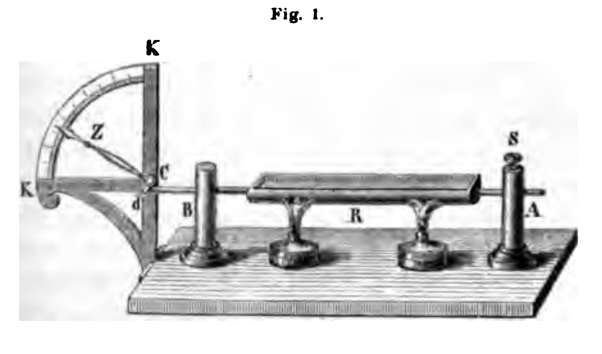
**Die Temperatur.** Wenn wir die uns umgebenden Körper berühren, so unterscheiden wir an ihnen durch unser Gefühl verschiedene Zustände, welche wir als heiss oder warm oder kalt bezeichnen. Die Ursache dieser verschiedenen Zustände nennt man die Wärme, indem man annimmt, dass ein Körper um so wärmer ist, je mehr Wärme er enthält. Was eigentlich die Wärme sei, ob ein Stoff, wie man leicht aus jener Bezeichnungsweise schliessen könnte, oder eine Bewegung der kleinsten Theile der Körper, darüber enthalten wir uns vorläufig jeder Vermuthung. Wir untersuchen zunächst eine Anzahl von Wärmeerscheinungen und werden dann, nachdem wir die Kenntniss der daraus sich ergebenden Gesetze erhalten haben, versuchen, aus diesen das Wesen der Wärme ebenso abzuleiten, wie wir aus den Lichterscheinungen das Wesen des Lichtes erschlossen haben.

Den Wärmezustand eines Körpers nennt man allgemein seine Temperatur; dieselbe ist um so höher, je wärmer, um so tiefer, je kälter der Körper ist. Wie bemerkt überzeugen wir uns leicht durch unser Gefühl, dass die Temperatur der Körper eine sehr verschiedene sein kann; indess nehmen wir leicht wahr, dass unser Gefühl uns keineswegs mit Sicherheit über die Temperatur der berührten Körper Aufschluss gibt. Ein und derselbe Körper scheint uns nämlich eine sehr verschiedene Temperatur zu haben, je nach der Stelle unseres Körpers, mit welcher wir ihn berühren, oder nach der Temperatur derselben. Ein Körper, z. B. eine Flüssigkeit erscheint uns oft warm, wenn wir die Hand in sie eintauchen, kalt dagegen, wenn wir sie in den Mund nehmen. Wenn wir eine Hand in sehr kaltes Wasser tauchen, die andere in sehr warmes, und dann beide Hände zugleich in Wasser senken, dessen Temperatur zwischen der jener beiden Wassermengen liegt, so erscheint dieses der vorher in kaltes Wasser getauchten Hand warm, der andern dagegen kalt, und erst wenn beide Hände einige Zeit in demselben Wasser sich befunden haben, wird ihr Gefühl gleichmässig afficirt. In dem kalten Wasser sowohl als in dem warmen nimmt die Hand allmählich die Temperatur der Umgebung an, die eine Hand wird also kälter, die andere wärmer als jene dritte Wassermenge. Da diese

nun der kalten Hand warm, der warmen Hand dagegen kalt erscheint, so folgt, dass wir durch unser Gefühl nur den Temperaturunterschied zwischen dem berührten Körper und der Hand wahrnehmen können. Körper, welche wärmer sind als die Hand, halten wir für warm, solche die kälter sind dagegen für kalt. Da somit unser Urtheil über die Temperatur eines berührten Körpers wesentlich abhängt von dem Wärmezustand der berührenden Stelle, so folgt, dass wir durch unser Gefühl die Temperatur unserer Umgebung nicht mit Sicherheit bestimmen können. Da es nun aber zum Studium der Wärmeerscheinungen unumgänglich nothwendig ist, die Temperaturen der Körper zu bestimmen, so wird es unsere erste Aufgabe sein, dazu ein Mittel aufzusuchen.

Ein solches finden wir in einer Wirkung der Wärme, welche für alle Körper dieselbe ist, in der mit einer Aenderung der Temperatur verbundenen Aenderung des Volumens der Körper. Es ist leicht, den Wärmezustand eines Körpers zu ändern; bringen wir ihn mit einem kälteren in Berührung, so sinkt seine Temperatur, bringen wir ihn dagegen mit einem wärmeren in Berührung, so steigt dieselbe. Ein einfacher Versuch beweist uns nun, dass ein und derselbe Körper sein Volumen bei einer Aenderung der Temperatur ändert, dass dieses im allgemeinen grösser wird, wenn der Körper erwärmt, kleiner wird, wenn derselbe abgekühlt wird. Wenn man z. B. eine Metallkugel, welche bei gewöhnlicher Temperatur gerade durch einen Ring hindurchfällt, über einer Flamme erhitzt, so fällt die Kugel durch ebendenselben Ring nicht mehr hindurch; vor dem Erhitzen waren die Durchmesser der Kugel und des Ringes an Grösse gleich, nach dem Erhitzen ist derjenige der Kugel grösser geworden. Wenn man nun aber die Kugel auf dem Ringe liegen lässt, bis sie sich wieder abgekühlt hat, so fällt sie wieder durch den Ring hindurch, ein Beweis, dass mit sinkender Temperatur der Durchmesser der Kugel wieder kleiner geworden ist. Man kann aus diesem Versuche sogar weiter schliessen, dass die Volumänderung nur so lange dauert, als die Aenderung der Temperatur und dass bei derselben Temperatur das Volumen wieder dasselbe ist.

Fig. 1.




Noch deutlicher lässt sich der letztere Satz mit dem Apparate (Fig. 1) nachweisen. Zwei feste Säulen *A* und *B* sind auf einer festen Unterlage ganz fest aufgestellt; die beiden sind oben durchbohrt, so dass man durch die Oeffnungen einen Metallstab hindurchstecken kann. In der Säule *A* ist eine Klemmschraube *S* angebracht, durch welche der Stab dort ganz fest geklemmt wird. Durch die Säule *B* geht der Stab frei hin-

durch. Ehe man den Stab durch die Oeffnung der Säule *B* hindurchschiebt, wird auf ihm die oben offene Rinne *R* befestigt, indem man den Stab durch die Oeffnungen in den beiden Seitenwänden der Rinne hindurchführt. Um den Verschluss der Oeffnungen der Rinne, welche den Stab durchlassen, wasserdicht zu machen, sind dieselben mit Kork gefüttert. Das aus *B* hervorgehende Ende des Stabes drückt gegen den kurzen Arm *Cd* des Winkelhebels *dCZ*, dessen langer Arm auf die Theilung des Quadranten *KK* zeigt.

Nun wird die Rinne *R* mit Wasser von einer bestimmten niedrigen Temperatur gefüllt, und der Stab so eingeklemmt, dass der Zeiger *Z* gerade auf dem Nullpunkte der Theilung einsteht. Wenn man dann das Wasser der Rinne durch untergesetzte Spiritusflammen erhitzt, so steigt der Zeiger an der Theilung auf, und zwar um so höher, je weiter das Wasser erhitzt ist. Es folgt daraus, dass der Stab mit steigender Temperatur immer länger wird. Wenn man dann nach einiger Zeit die Flammen auslöscht, und den Apparat sich selbst überlässt, so kühlt sich das Wasser der Rinne und mit ihm der Stab allmählich ab. Zugleich sieht man dann aber auch, wie der Zeiger an der Theilung ganz stetig heruntersinkt, der Stab also ganz stetig sich zusammenzieht. Ist die Temperatur des Wassers dann wieder jene geworden, welche sie vor dem Erwärmen war, so zeigt der Zeiger auch wieder auf den Nullpunkt der Theilung, seine Länge ist wieder die frühere geworden. Daraus ergibt sich somit, dass die Dimensionen eines Körpers durch seine Temperatur bedingt werden, und dass jedesmal wenn die Temperatur dieselbe ist, auch die Dimensionen des Körpers wieder die früheren sind.

Dass für die flüssigen und gasförmigen Körper derselbe Satz besteht wie für die festen Körper, lässt sich ebenfalls leicht durch den Versuch zeigen. Man füllt einen Ballon mit engem Halse, das im ersten Theile beschriebene Piezometer ist zu diesem Versuche vorzüglich geeignet, mit einer Flüssigkeit, und bewirkt, indem man den Ballon in Wasser von einer bestimmten Temperatur taucht, dass die Flüssigkeit in dem Halse gerade bis zu einer bestimmten Marke steht. Taucht man dann diesen Ballon in wärmeres Wasser, so steigt die Flüssigkeit sofort in dem engen Halse weiter auf, und zwar um so weiter, je wärmer das Wasser ist, in welches der Ballon eintaucht. Senkt man dann den Ballon wieder in das frühere Wasser, so sinkt der Flüssigkeitsfaden wieder nieder und wenn man den Ballon einige Zeit in dem Wasser lässt, so stellt sich das Ende des in dem Halse desselben enthaltenen Flüssigkeitsfadens wieder genau an der Marke ein. Auch die Flüssigkeiten dehnen sich demnach mit steigender Temperatur aus und ziehen sich mit sinkender wieder zusammen, und ist die Temperatur wieder die frühere geworden, so ist das Volumen der Flüssigkeit auch wieder das frühere. Es folgt aber zugleich aus dieser Beobachtung, dass die Flüssigkeiten sich stärker ausdehnen als die festen Körper. Denn wenn der Ballon in das wärmere Wasser getaucht wird, so vergrössert derselbe auch sein Volumen, der die Flüssigkeit enthaltende Hohlraum wird also grösser. Die Ausdehnung der Flüssigkeit, welche man beobachtet, ist also der Ueber-

schuss der Ausdehnung der Flüssigkeit über jene des Ballon, man nennt sie die scheinbare Ausdehnung der Flüssigkeit.

Ein ganz ähnlicher Versuch beweist die Ausdehnung der Gase. Man bringt in den engen Hals des mit Luft gefüllten Piezometers einen kleinen Quecksilbertropfen als Index. Während man den Ballon in Wasser taucht, bewirkt man, dass der Index bei einer bestimmten Marke steht. Richtet man den Versuch dann genau in der soeben beschriebenen Weise ein, so beweist die Bewegung des Index, dass auch das Volumen einer gegebenen Gasmenge mit steigender Temperatur grösser, mit sinkender kleiner wird, und dass bei derselben Temperatur das Volumen auch wieder dasselbe ist. Zugleich beweist der Versuch, dass das Gas sich stärker ausdehnt wie der Ballon, und wie eine genauere Beobachtung zeigt, auch wie die Flüssigkeiten.

Da somit das Volumen der Körper wesentlich von ihrer Temperatur abhängt, so dass das Volumen eines gegebenen Körpers von seiner Temperatur bestimmt wird, so können wir die Aenderung des Volumens sehr gut als Mittel zur Bestimmung der Temperatur der Körper benutzen. Wie wir nun vorhin erwähnten und später ausführlich nachweisen werden, nimmt ein Körper allmählich die Temperatur seiner Umgebung an, man kann daher durch die Volumänderung eines Körpers auch auf die Temperaturänderung seiner Umgebung schliessen. So würde schon der soeben beschriebene Apparat (Fig. 1) zu solchem Zwecke, als Thermoskop dienen können. Die Stange *Ad* würde bei irgend einer Temperatur so eingeklemmt, dass der Zeiger *Z* auf einen bestimmten Theilstrich, etwa in der Mitte der Theilung, zeigt. Wenn dann die Temperatur in der Umgebung des Stabes und somit diejenige des Stabes steigt, so bewegt sich der Zeiger auf der Theilung nach der einen Seite, wenn sie sinkt, nach der andern Seite. Es würde sogar dieser Apparat die Aenderungen der Temperatur messen können, er würde als Thermometer dienen können; denn bedarf es einer bestimmten Temperaturerhöhung, damit der Stab so viel verlängert werde, dass der Zeiger an der Kreistheilung um einen Grad aufsteige, so bedarf es einer andern grössern, damit der Zeiger um 2, 3, . . ., *n* Grade aufsteige. Wir können deshalb die Verschiebung des Zeigers als ein Maass der Temperaturerhöhung ansehen, und dem Stabe eine Temperaturerhöhung um *n* Grade beilegen, wenn der Zeiger an der Theilung um *n* Grade aufgestiegen ist. Gleiches würde von der Temperaturerniedrigung gelten.

Wenn man nun weiter die Stellung des Zeigers auf der Mitte der Theilung bei einer bestimmten überall leicht wieder zu findenden Temperatur fixirte, so könnte man selbst, wenn immer die gleichen Apparate angewandt, das heisst überall Stangen gleicher Substanz und gleicher Länge benutzt würden, mit diesen die zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten beobachteten Temperaturänderungen vergleichbar machen, also ein allgemein brauchbares Maass für dieselben erhalten.

Indess würde ein solcher Apparat in der Anwendung doch ziemlich beschränkt sein, da man wegen der geringen Ausdehnung der festen Körper

immer lange Stangen und überdies auch Winkelhebel anwenden muss, um die Bewegung hinlänglich sichtbar zu machen. Es würde daher unmöglich sein, in oft sehr kleinen Räumen die Aenderungen der Temperatur zu bestimmen. Deshalb wendet man zur Bestimmung der Temperaturen allgemein Flüssigkeiten, besonders das Quecksilber, oder Gase, besonders die Luft an. Die Einrichtung solcher Thermometer ergibt sich unmittelbar aus dem vorhin angegebenen Versuche, welcher zum Beweise der Ausdehnung der Flüssigkeiten und Gase diente. Es wird nothwendig sein, zunächst die Einrichtung dieser Apparate zu betrachten.

## §. 2.

**Das Quecksilberthermometer.** Die jetzt am meisten angewandten Thermometer sind die Quecksilberthermometer. Dieselben bestehen bekanntlich aus einem kugelförmigen oder cylindrischen Glasgefäss, an dem sich ein sehr enges Rohr befindet. Der Apparat ist soweit mit Quecksilber gefüllt, dass dasselbe auch bei den niedrigsten Temperaturen noch etwas weniges in das Rohr hineinreicht. Das Rohr ist mit einer Theilung versehen; das Aufsteigen des in dem Rohre enthaltenen Quecksilberfadens beweist ein Steigen der Temperatur, das Herabsinken des Fadens ein Sinken derselben. Hat sich der Faden um den Zwischenraum zweier Theilstriche verlängert oder verkürzt, so ist die Temperatur um einen Grad gestiegen oder gesunken.

Fig. 2.

A

T

Um das Thermometerrohr mit Quecksilber zu füllen, verfährt man am bequemsten so, dass man das offene Ende desselben mit einem durchbohrten Pfropfen in einem weitern Rohre $A$ (Fig 2) befestigt, welches dann so weit mit Quecksilber gefüllt wird, dass dasselbe etwas über dem offenen Ende des Thermometerrohres steht. Nachdem dann das Rohr vertical eingeklemmt ist, wird das Gefäss des Thermometers durch eine untergestellte Weingeist- oder Gasflamme vorsichtig erhitzt. In Folge der Erwärmung dehnt sich die in dem Thermometer enthaltene Luft aus und entweicht zum Theil durch das enge Rohr $T$. Lässt man dann das Gefäss erkalten, so ist jetzt der Druck der verminderten Luftmenge im Thermometer kleiner als der Druck der äussern Luft; diesem folgend wird daher Quecksilber in das Thermometer hinabgedrückt und fällt tropfenweise in das Gefäss hinein. Wenn dann das Gefäss vollständig erkaltet, und die in ihm enthaltene Luft durch das hineingefallene Quecksilber wieder die Dichtigkeit der äussern atmosphärischen Luft erhalten hat, erwärmt man neuerdings, so dass wiederum eine Quantität Luft entweicht, und beim Erkalten durch Quecksilber ersetzt wird; und so fort. Um dann schliesslich die letzte Spur Luft fortzuschaffen, wird das im Gefäss enthaltene Quecksilber bis zum Kochen erhitzt und eine Zeit lang vorsichtig gekocht. Dadurch wird das Thermometer ebenso

von aller Luft befreit, wie das ausgekochte Barometer. Man lässt dann das Thermometer erkalten, indem man dafür sorgt, dass das obere offene Ende sich immer unter Quecksilber befindet.

Das Thermometer muss nun geschlossen werden, so dass in demselben gar keine Luft mehr vorhanden ist; vorher jedoch muss es auf die höchste Temperatur erwärmt werden, welche es anzeigen soll, damit nicht zu viel und nicht zu wenig Quecksilber in demselben bleibe. Ist so das überschüssige Quecksilber ausgetrieben, so wird das Thermometer noch etwas weiter erwärmt, damit bei der höchsten Temperatur das Ende des Quecksilberfadens nicht gerade an der Spitze des Rohres sich befinde, und dann das Rohr mit einer Stichflamme zugeschmolzen, in dem Augenblicke, in welchem der Quecksilberfaden gerade das offene Ende des Rohres erreicht hat. Zieht sich dann das Quecksilber zusammen, so bildet sich in der engen Röhre über demselben ein luftleerer Raum, so dass die Bewegung des Quecksilbers durch nichts gehemmt wird, die Ausdehnung erfolgt, ohne dass sie durch einen Druck der eingeschlossenen Luft modificirt werden könnte.

Ist nun die Röhre mit irgend einer Theilung versehen, so kann der Apparat sofort als Thermoskop dienen; soll er aber in ähnlicher Weise wie der im vorigen §. erwähnte Apparat als Thermometer dienen, also die Temperaturänderungen durch die Volumänderungen des Quecksilbers angeben, so muss das Thermometer so eingerichtet werden, dass wir aus den Aenderungen der Länge des Quecksilberfadens auf die Volumänderungen des Quecksilbers schliessen können. Setzen wir zunächst voraus, das Rohr sei genau cylindrisch. In dem Falle wird bei einer gleichen Aenderung des Volumens des Quecksilbers auch stets der Faden um die gleiche Länge zunehmen; ist nun die Länge der Röhre von einem Punkte aus in eine Anzahl gleicher Theile getheilt, so wird die Aenderung des Quecksilberfadens um $n$ Theilungen eine Volumänderung des Quecksilbers anzeigen, welche $n$ mal so gross ist, als wenn der Quecksilberfaden um eine Theilung länger geworden ist. Wir werden daher dann berechtigt sein, die Aenderung der Fadenlänge des Quecksilbers um $1, 2, \ldots, n$ Theilungen als Anzeige einer Temperaturänderung von $1, 2, \ldots, n$ Graden anzusehen.

Um indess den Apparat allgemein brauchbar zu machen, bedarf es einer ein für allemal festen Bestimmung des Ausgangspunktes der Theilung und einer bestimmten Einheit der Volumänderung, das heisst einer allgemeinen Bestimmung des Werthes eines Grades. Dass es für letzteres nicht genügt, wenn man als Einheit der Theilung eine bestimmte Länge, etwa $1^{mm}$, einführt, ergibt sich durch die Ueberlegung, dass für verschiedene Thermometer je nach dem Volumverhältniss der Röhre und des Gefässes die gleiche Verlängerung des Fadens eine sehr verschiedene Volumänderung des Quecksilbers bedeutet. Ist das Gefäss sehr gross und die Röhre sehr enge, so wird sich vielleicht der Quecksilberfaden um $1^{mm}$ verlängern, wenn das Volumen des Quecksilbers sich um 0,001 vergrössert hat; ist das Gefäss aber kleiner und der Durchmesser der

Röhre grösser, so wird erst bei einer Volumvermehrung von 0,01 der Quecksilberfaden um 1 mm sich verlängern. Da nun aber die Temperaturerhöhung durch die Vergrösserung des Volumens des Quecksilbers gemessen werden soll, so würde den beiden Thermometern eine ganz verschiedene Einheit der Temperaturänderung zu Grunde liegen.

Beides, sowohl die allgemeine Bestimmung des Ausgangspunktes der Theilung, als auch die des Werthes eines Grades, erhält man durch die Beobachtung zweier bestimmter überall leicht bestimmbarer Temperaturen. Wenn man ein in der angegebenen Weise hergestelltes Thermometerrohr in reines schmelzendes Eis taucht, und dafür sorgt, dass das Gefäss und der untere Theil des Stieles vollständig von Eis umgeben ist, so stellt sich das Ende des Quecksilberfadens an einem bestimmten Punkte ein und bleibt dort unverrückt fest stehen, so lange sich der Apparat in dem schmelzenden Eise befindet; es ist das der Fall, welches auch die Temperatur der umgebenden Luft oder der Barometerstand sei; jedesmal, wenn man mit demselben Thermometer denselben Versuch macht, stellt sich das Quecksilber wieder an demselben Punkte ein. Man ist daher übereingekommen, die Temperatur des schmelzenden Eises als den Ausgangspunkt der Theilung des Thermometers anzunehmen, bemerkt diesen Punkt auf dem Thermometer und bezeichnet diese Temperatur als Null Grad.

Eine andere Beobachtung hat ergeben, wenn man ein Thermometer in reines destillirtes Wasser taucht und dieses erwärmt, dass dann das Quecksilber des Thermometers nur so lange steigt, bis das Wasser zu sieden beginnt; dass das Quecksilber einen ganz festen Stand annimmt, wenn man auch mit dem Erwärmen fortfährt, so lange es von dem siedenden Wasser umgeben ist. Stellt man den Versuch zu verschiedenen Zeiten an, so findet man zwar, dass, wenn der Barometerstand sich geändert hat, die Stellung des Quecksilbers eine etwas andere wird; indess bei demselben Barometerstande ist in siedendem Wasser auch der Stand des Quecksilbers im Thermometer wieder derselbe. Man ist deshalb übereingekommen, als zweiten festen Punkt des Thermometers jenen anzunehmen, bei welchem das Quecksilber desselben steht, wenn es in reines Wasser taucht, welches unter dem Luftdrucke von 760 mm siedet.

Der Abstand dieser beiden festen Punkte liefert uns nun leicht eine für alle Thermometer vergleichbare Einheit der Temperaturänderung; es ist dazu nur nothwendig, dass wir denselben in eine bestimmte Anzahl gleicher Theile theilen. Die jetzt in der Physik allgemein gebräuchliche Theilung ist die von dem schwedischen Physiker Celsius vorgeschlagene Theilung in 100 gleiche Theile; jedesmal, wenn das Quecksilber in dem Rohre um den Abstand zweier Theilstriche gestiegen ist, nennt man die Temperaturerhöhung diejenige eines Grades.

Man sieht somit, dass man als die Aenderung der Temperatur um einen Grad diejenige bezeichnet, welche eine Volumänderung des Quecksilbers im

Thermometer hervorbringt, die gleich ist dem hundertsten Theile derjenigen, welche das Quecksilber erfährt, wenn es von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu derjenigen des siedenden Wassers erwärmt wird. Zugleich sieht man, dass alle auf solche Weise hergestellte Thermometer durchaus vergleichbare Angaben liefern, welches auch das Verhältniss des Gefässvolumens zur Röhrenweite ist. Sind dieselben gut gearbeitet, so müssen sie bei derselben Temperatur dieselbe Anzahl von Graden zeigen, da immer durch dieselbe Temperaturerhöhung das Quecksilber um denselben Bruchtheil seines Volumens ausgedehnt wird. Eine Störung kann nur dadurch eintreten, dass das Glas bei verschiedenen Thermometern sich verschieden ausdehnt.

Die grösste Aufmerksamkeit ist bei der Verfertigung oder Prüfung der Thermometer auf die Bestimmung der beiden festen Punkte, des Nullpunktes und des Siedepunktes zu verwenden. Es wird daher nothwendig sein, die dahin zielenden Maassnahmen etwas näher zu betrachten.

Um zunächst den Nullpunkt des Thermometers zu bestimmen, füllt man ein cylindrisches Gefäss, welches nahe an seinem Boden eine Oeffnung hat, um das Wasser ablaufen zu lassen, vollständig mit klein gestossenem Eis. (Fig. 3.) In das Eis senkt man dann das Thermometer in vertikaler Stellung hinein, indem man dafür sorgt, dass das Ende des Quecksilberfadens gerade eben oberhalb des Eises gesehen werden kann. Man hat, wenn das Gefäss des Thermometers nicht sehr gross ist, nicht sehr lange darauf zu warten, dass der Quecksilberfaden sich bei einem ganz bestimmten Punkte feststellt. Diese Stelle wird dann durch einen feinen Strich markirt, und daneben, am besten auf dem Stiele des Thermometers selbst das Zeichen 0 gemacht. Die Bestimmung des Nullpunkts darf man nicht sofort nach der Verfertigung des Thermometers vornehmen, da die Erfahrung gezeigt hat, dass mit der Zeit der Nullpunkt etwas in die Höhe rückt. Der Grund dieser Aenderung liegt in dem äussern Luftdrucke, welchem im Innern des von aller Luft befreiten Gefässes kein Druck entgegenwirkt. Dadurch wird das Volumen des Gefässes etwas kleiner und bei der Temperatur des schmelzenden Eises reicht der Quecksilberfaden in der Röhre etwas höher hinauf. Meist ist erst nach einigen Monaten das Volumen des Gefässes constant geworden. Ferner darf man den Nullpunkt nicht unmittelbar nachher bestimmen, nachdem man das Thermometer in siedendes Wasser getaucht oder nur zu einer hohen Temperatur erwärmt hat, indem auch dadurch eine kleine Aenderung der Capacität des Gefässes eintritt, welche erst in einiger Zeit wieder verschwindet. Damit hierdurch keine bleibende Aenderung der Capacität des Gefässes eintrete, ist es nach Beobachtungen von Regnault und Jolly gut, wenn man vor dem Zuschmelzen

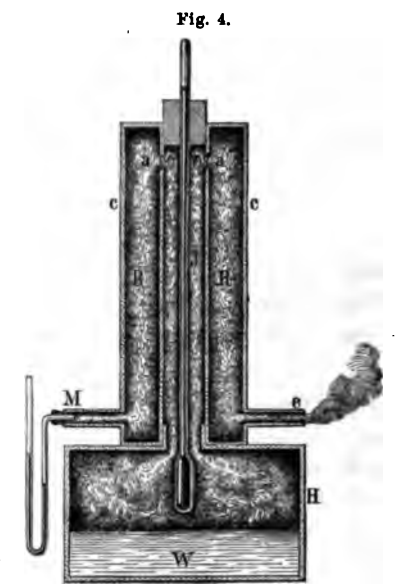
Fig. 3.

des Thermometers dasselbe dauernd und mehrmals bis zur Siedetemperatur des Quecksilbers erhitzt.

Zur Bestimmung des zweiten festen Punktes ist es nicht hinreichend, dass man das Thermometer einfach in Wasser taucht, welches bei einem Barometerstande von 760$^{mm}$ siedet; man würde damit nur sehr ungenaue Resultate erhalten. Die Siedetemperatur des Wassers selbst unter demselben Barometerstande ist nämlich keineswegs vollkommen constant, wie wir es vorhin der Einfachheit wegen annahmen. Ist das Wasser nicht vollkommen rein, so siedet das Wasser erst bei höherer Temperatur. Auch die Beschaffenheit des Gefässes, in welchem das Wasser siedet, ist auf die Siedetemperatur von Einfluss. Nach den Beobachtungen von Marcet und Magnus siedet in einem vollständig reinen Glase das Wasser erst bei höherer Temperatur als in einem nicht ganz reinen, und in diesem noch bei höherer Temperatur, als in einem Gefässe von Metall. Ferner ist in siedendem Wasser die Temperatur keineswegs überall dieselbe; sie ist nur nahe an der Oberfläche die als Siedetemperatur angenommene, und nimmt zu, je tiefer man das Thermometer in das Wasser hinabtaucht.

Alle diese Unsicherheiten vermeidet man, wenn man das Thermometer nur in den aus siedendem Wasser entweichenden Dampf taucht und passend dafür sorgt, dass es die Temperatur des Dampfes annimmt. Nach den Beobachtungen Rudbergs ist der Stand des Quecksilbers in einem Thermometer, welches man in die aus siedendem Wasser aufsteigenden Dämpfe taucht, immer derselbe, mag das Wasser rein sein oder nicht, mag es in einem Glasgefässe oder in einem solchen aus Metall sieden, vorausgesetzt, dass der Barometerstand, bei welchem das Sieden eintritt, 760$^{mm}$ beträgt.

Fig. 4.




Um mit dem aus siedendem Wasser entweichenden Dampfe die Siedetemperatur zu bestimmen, wendet man ein Gefäss an, dessen Einrichtung Fig. 4 erkennen lässt. Dasselbe besteht aus zwei Theilen, dem Wasserbehälter $H$ und dem luftdicht darauf gesetzten Cylinder $c\ c$, welcher eine doppelte Wand besitzt, so dass zwischen den beiden Wänden ein ziemlich grosser Zwischenraum sich befindet. In den innern Raum $J$ dieses Cylinders wird das Thermometer eingebracht und mit einem durchbohrten Kork in der in der Zeichnung angegebenen Weise befestigt. In den Behälter $H$ wird dann Wasser eingefüllt, jedoch nur so weit, dass nach Aufsetzen des Cylinders das Gefäss des Thermometers nicht vom Wasser

berührt wird. Das Wasser in dem Gefässe wird durch eine untergesetzte Lampe zum Sieden gebracht. Die Dämpfe steigen dann in den innern Raum *J* auf, umgeben das Thermometer und bringen es auf die Siedetemperatur. Nahe dem obern Ende des Cylinders treten die Dämpfe durch die Oeffnungen *a* in den äussern Raum *R* und verhindern, indem sie den innern Raum *J* vollständig umhüllen, dass derselbe sich abkühlt. Schliesslich entweichen die Dämpfe durch die Oeffnung *e*. Um einen allenfallsigen stärkeren Druck der Dämpfe im Innern des Gefässes, als der äussere Luftdruck ist, zu erkennen, wird schliesslich in die Oeffnung *M* noch ein kleines Quecksilbermanometer eingesetzt.

Das Thermometer wird nun so tief in den Cylinder *J* hineingeschoben, dass, wenn das Quecksilber die Siedetemperatur angenommen hat, der Faden nur soeben aus dem Propfen hervorragt. Die Stelle, an welcher die Spitze desselben sich befindet, wird als die Siedetemperatur des Wassers markirt. War der Barometerstand während des Versuches genau $760^{mm}$ und zeigte das Manometer *M*, dass die Expansivkraft des Dampfes gleich dem Drucke der äussern Luft war, so bedarf es zur Fertigstellung des Thermometers, vorausgesetzt, dass das Thermometerrohr genau cylindrisch ist, nur noch der Theilung des gefundenen Abstandes des Null- und Siedepunktes, und zwar, wenn ein Thermometer nach Celsius hergestellt werden soll, in 100 gleiche Theile.

Ist der Barometerstand ein anderer, oder zeigt das Manometer *M* an, dass der Druck der Dämpfe im Innern etwas grösser ist als der der Luft, so ist die gefundene Siedetemperatur eine andere als die zur Normaltemperatur angenommene. Man hat dann zunächst den Druck der Dämpfe zu bestimmen, indem man zu dem beobachteten Barometerstande die Differenz der Quecksilberstände in dem Manometer hinzuaddirt, und dann in den später anzugebenden Spannkraftstabellen die diesem Dampfdrucke entsprechende Temperatur aufzusuchen. Erhält man zum Beispiel auf diese Weise, dass der Druck des Dampfes gleich $733^{mm}$ ist, so findet man in den Spannkraftstabellen, dass die Temperatur des Dampfes $99^0$ ist. Man hat dann den Raum zwischen dem Nullpunkte und dem Siedepunkte nur in 99 gleiche Theile zu theilen, anstatt in 100, um ein mit der Celsius'schen Skala versehenes Thermometer herzustellen.

Die auf diese Weise erhaltene Theilung wird dann unterhalb des Nullpunktes und oberhalb des Siedepunktes weiter fortgesetzt, um mit dem Thermometer auch niedrigere und höhere Temperaturen bestimmen zu können.

Anstatt der Theilung in 100 Theile findet man häufig noch zwei andere Skalen, in Deutschland die sogenannte Reaumur'sche, in England die Fahrenheit'sche Skala angewandt. Die erstere unterscheidet sich von der Celsius'schen Skala nur dadurch, dass der Abstand der beiden festen Punkte in 80 Theile, anstatt in 100 Theile getheilt ist; die Nullpunkte beider Theilungen sind dieselben. Es ist daher $1^0$ nach Reaumur gleich $^{100}/_{80}$ oder $^5/_4$ nach Celsius; $1^0$ Celsius gleich $^4/_5$ nach Reaumur. Um daher Angaben nach Reaumur in

solche nach Celsius zu verwandeln, hat man dieselben nur mit 1,25, um Angaben nach Celsius in solche nach Reaumur zu verwandeln, dieselben mit 0,8 zu multipliciren.

Die Skala nach Fahrenheit bezeichnet den Nullpunkt der andern Theilungen mit 32, und theilt dann den Abstand der beiden festen Punkte in 180 gleiche Theile. Es ist somit

$$1^0\ C = 0^0{,}8\ R = 1^0{,}8\ F$$
$$1^0\ R = 2^0{,}25\ F = 1^0{,}25\ C$$
$$1^0\ F = 0^0{,}555 = {}^5/_9{}^0\ C = 0^0{,}444 = {}^4/_9{}^0\ R.$$

Um Angaben nach der Fahrenheit'schen Skala in solche nach der Celsius'schen zu verwandeln, hat man daher von der gegebenen Zahl erst 32 zu subtrahiren und den Rest mit $^5/_9$ zu multipliciren, oder $x^0$ nach Fahrenheit sind nach Celsius $(x - 32)\ ^5/_9$. Zur Reduction auf Reaumur'sche Grade hat man die ebenfalls um 32 verminderte Zahl der Fahrenheit'schen Skala mit $^4/_9$ zu multipliciren. Für den Nullpunkt der Fahrenheit'schen Skala erhält man daher

$$0^0\ F = -\ 17^0{,}777\ C = -\ 14^0{,}222\ R.$$

Von diesen drei Skalen ist jedenfalls diejenige, welche den Abstand zwischen Nullpunkt und Siedepunkt in 100 Theile theilt, die bequemste und rationellste, die unbequemste die Fahrenheit'sche[1]).

Bisher haben wir ausdrücklich vorausgesetzt, dass das Innere der von uns angewandten Thermometerröhre, wenigstens so weit auf derselben die Theilung reicht, vollkommen cylindrisch wäre. Nur dann hat auf den nach der angegebenen Methode verfertigten Thermometern der Grad dieselbe Bedeutung, da wir jene Temperaturerhöhung als diejenige eines Grades bezeichneten, welche bewirkt, dass das Quecksilber sich um 0,01 des Raumes ausdehnt, um welchen es sich bei der Temperaturerhöhung vom Gefrierpunkt bis zum Siedepunkt ausdehnt. Denn durch die angegebene Theilung hat der Abstand zweier Theilstriche nur dann diese Bedeutung, wenn die Röhre ein vollkommener Cylinder ist. Solche Röhren wird man jedoch selten oder nie finden, deshalb ist es nöthig, die angewandten Röhren zu calibriren. Man kann dazu einen doppelten Weg einschlagen: entweder calibrirt man die Röhren vor dem Anblasen des Gefässes, oder nachdem man das Thermometer ganz fertig gemacht hat. Folgende Methode, welche sich in beiden Fällen anwenden lässt, ist im Princip mit derjenigen von Bessel gleich[2]), sie setzt zur Vereinfachung nur voraus, dass man von einem kleinen Stück der Röhre, welches etwa die Länge von $10^0$ hat, überzeugt ist, dass an dieser Stelle die Abstände der einzelnen Theilstriche gleichen Volumtheilen der Röhre entsprechen.

---

1) Ueber die Idee, welche Fahrenheit bei Herstellung seiner Skala leitete, sowie überhaupt Historisches über die Thermometer, siehe *Gehler's* physik. Wörterbuch 2. Aufl. Band IX. 2. Abthlg. Leipzig 1839. Art. Thermometer.

2) *Bessel*, Poggend. Annal. Bd. VI.

Nehmen wir an, das Thermometer sei fertig, und gerade von dem Nullpunkte an bis zum Theilstriche 10 sei die Röhre genau cylindrisch, und wir wollten die Strecke zwischen dem Nullpunkte und dem Siedepunkte calibriren. Man bewirkt dann durch Umkehren des Thermometers, dass das Quecksilber in die Röhre hineinfliesst, was, da dieselbe über dem Quecksilber luftleer ist, ohne Mühe geschehen kann, und dass das Ende des Quecksilbers ungefähr bei 70° steht. Ist das geschehen, so trennt man unterhalb des Nullpunktes durch Erwärmen, oder dadurch, dass man mit der Stichflamme an diese Stelle hin bläst, einen Quecksilberfaden ab, dessen Länge ungefähr 90° beträgt, und bewirkt durch Schütteln, dass das untere Ende gerade an dem Nullpunkte der Theilung steht. Wenn dann das Thermometer horizontal gelegt wird, bleibt der Faden ruhig an seiner Stelle, nehmen wir an, das obere Ende des Fadens stehe genau bei 90°. Dann wird durch gelindes Neigen und Stossen bewirkt, dass der Faden vorangeht, so dass das untere Ende sich bei 5° befindet. Das obere Ende des Fadens ist dann ebenfalls voran gerückt, und zwar, wenn den Theilstrichen von 90—95 dasselbe Volum entspricht, wie denen von 0—5, gerade bis 95; ist das Volum kleiner, so muss das Quecksilber etwas weiter rücken, ist es grösser, nicht ganz den Theilstrich 95 erreichen. Reiche das Quecksilber bis 95,1. Da der Raum vom Theilstriche 5 bis zu dem Theilstriche 90 jetzt noch gerade so mit Quecksilber ausgefüllt ist, als vorher, so entspricht das Volumen der Röhre von 90—95,1 genau dem Volumen von 0°—5. Da man nun für die Strecke von 5° annehmen darf, die Röhre sei genau cylindrisch, so erhalten wir für das zwischen zwei Theilstrichen an dieser Stelle enthaltene Volumen, auf jenes zwischen zwei Theilstrichen von 0—10° enthaltene bezogen $\frac{5}{5,1}$ oder 0,98. Darauf schiebt man den Faden voran, bis sein unteres Ende auf 10 reicht, beobachtet, wo das obere Ende steht, und berechnet den Werth einer Abtheilung in derselben Weise.

Ist das geschehen, so bringt man den Quecksilberfaden wieder zurück, so, dass das untere Ende wieder am Nullpunkte steht und verkürzt den abgetrennten Faden um 10°, so dass jetzt das obere Ende bei 80° steht und bestimmt den Werth der Theilungen zwischen 80 und 90 ganz in der soeben angegebenen Weise. Dann benutzt man die Kenntniss der Theilungen zwischen 90 und 100 dazu, um ebenso den Werth der zwischen 10° und 20° liegenden zu bestimmen. Ist das geschehen, so verkürzt man jetzt den Faden so weit, dass sein unteres Ende auf 0, sein oberes auf 60 zeigt, und bestimmt zunächst den Werth der Theilungen zwischen 60 und 70, dann mit Hülfe der Kenntniss der Werthe zwischen 10 und 20 auch die Strecke von 70—80, ferner, da man die Theilungen von 80—100 kennt, auch, indem man den Faden von 80—100 verschiebt, den Werth der Theilungen zwischen 20 und 40. Um dann schliesslich die Strecke von 40 bis 60 zu bestimmen, hat man noch einmal den Faden um 20° zu verkürzen, und indem man dann das untere Ende von 0, das obere von 40 ab verschiebt, erhält man die Werthe der zwischen

40 und 60 liegenden Theilungen auf den Werth des Abstandes zweier Theilstriche zwischen 0 und 10 als Einheit bezogen.

Die auf diese Weise bestimmten Werthe stellt man dann in eine Tabelle zusammen; sie geben uns das zwischen je zwei Theilstrichen der Skala von $0^0$—$100^0$ enthaltene Volumen, bezogen auf das zwischen je zwei Theilstrichen von 0—$10^0$ enthaltene Volumen als Einheit. Zur Bestimmung der Temperaturen muss dann noch untersucht werden, welchen Werth das als Einheit genommene Volum in Bezug auf das zwischen dem Nullpunkte und dem Siedepunkte enthaltene Volumen hat; ob es gerade 0,01 desselben beträgt, der Abstand zweier Theilstriche zwischen den Punkten 0 und 10 der Theilung also gerade $1^0$ beträgt. Um dies zu erhalten, sieht man unmittelbar, ist es nur nothwendig, dass man die sämmtlichen Volumina, welche man soeben bestimmt hat, summirt und die so erhaltene Summe durch 100 dividirt. Der so erhaltene Quotient gibt uns an, ein wie grosser Theil des von uns als Einheit gewählten Volumens gleich dem hundertsten Theile des Raumes ist, um welchen das Quecksilber des Thermometers sich ausdehnt, wenn es von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu derjenigen des siedenden Wassers erwärmt ist, ein wie grosser Theil also gleich einem Grade ist. Mit Hülfe dieses Werthes wird dann schliesslich eine Tabelle entworfen, welche angibt, welche Temperatur das Thermometer anzeigt, wenn der Quecksilberfaden bei einer bestimmten Stelle steht. Habe man, um dieses an einem Beispiele noch klarer zu machen, z. B. gefunden, dass in der gewählten Volumeinheit der Rauminhalt betrage zwischen den Theilstrichen

| 0—5; | 5—10; | 10—15; | 15—20; | 20—25; | 25—30 |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 ; | 5 ; | 4,9 ; | 4,9 ; | 5 ; | 5,1 |

so würde der Raum zwischen je zwei benachbarten Theilstrichen von 10—20 betragen 0,98 der gewählten Einheit, und zwischen 25—30 betragen 1,02 derselben. Nun habe man weiter gefunden, dass die von uns gewählte Volumeinheit nicht gerade 0,01 des Raumes sei, um welchen das Quecksilber des Thermometers beim Erwärmen von der Schmelztemperatur des Eises bis zur Siedetemperatur des Wassers sich ausdehnt, sondern 0,0099, so würde folgende Tabelle die Angaben unseres Thermometers vollständig corrigiren.

| Stand d. Quecksilbers an der Theilung | Volumzunahme in d. gewählten Einheit | Werthe der Angaben der Theilung in Graden nach Celsius | Stand d. Quecksilbers an der Theilung | Volumzunahme in d. gewählten Einheit | Werthe der Angaben der Theilung in Graden nach Celsius |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 16 | 15,88 | 15,72 |
| 1 | 1 | 0,99 | 17 | 16,86 | 16,69 |
| 2 | 2 | 1,98 | 18 | 17,84 | 17,66 |
| 3 | 3 | 2,97 | 19 | 18,82 | 18,63 |
| 4 | 4 | 3,96 | 20 | 19,80 | 19,60 |
| 5 | 5 | 4,95 | 21 | 20,80 | 20,59 |
| 6 | 6 | 5,94 | 22 | 21,80 | 21,58 |
| 7 | 7 | 6,93 | 23 | 22,80 | 22,57 |
| 8 | 8 | 7,92 | 24 | 23,80 | 23,56 |
| 9 | 9 | 8,91 | 25 | 24,80 | 24,55 |
| 10 | 10 | 9,90 | 26 | 25,82 | 25,56 |
| 11 | 10,98 | 10,87 | 27 | 26,84 | 26,57 |
| 12 | 11,96 | 11,84 | 28 | 27,86 | 27,58 |
| 13 | 12,94 | 12,81 | 29 | 28,88 | 28,59 |
| 14 | 13,92 | 13,78 | 30 | 29,90 | 29,60 |
| 15 | 14,90 | 14,75 | | | |

Der in der ersten Columne angeführten Angabe der Theilung des Thermometers würde die in der dritten angegebene Temperatur entsprechen.

Die angegebene Methode, ein sonst fertiges Thermometer zu calibriren, hat mehrere Schwierigkeiten; zunächst ist es schwer den Quecksilberfaden von der gewünschten Länge abzutrennen, und dann denselben in dem engen Thermometerrohr durch Schütteln zu bewegen und an eine genau bestimmte Stelle hin zu bringen. Viel leichter ist es, das Thermometerrohr zu calibriren, ehe das Gefäss angesetzt ist, wenn also das Rohr noch an beiden Enden offen ist. Wenn man sich daher die Thermometer selbst verfertigt und nicht solche vom Mechaniker gelieferte untersuchen muss, so wird man am besten thun, die Röhren vorher zu calibriren. Man versieht zu dem Ende die Röhre von einem dem einen Ende derselben nahe liegenden Nullpunkte aus mit einer Theilung, etwa in halbe Millimeter, saugt in dieselbe einen Quecksilberfaden von der gewünschten Länge und legt sie horizontal hin. Man bringt dann das eine Ende der Röhre mit einer kleinen Luftpumpe oder Compressionspumpe in Verbindung und kann so den Quecksilberfaden beliebig hin und her treiben und verkürzen. Die Methode des Calibrirens ist dann dieselbe wie vorhin.

Ist dann das Rohr mit einem passenden Gefässe versehen, mit Quecksilber gefüllt und geschlossen, so bestimmt man den Nullpunkt und Siedepunkt, indem man beobachtet, an welchem Striche der Theilung das Quecksilber steht, wenn das Thermometer in schmelzendes Eis oder in den Dampf des

siedenden Wassers getaucht ist. Eine für das Instrument entworfene Tabelle verwandelt dann die an der Theilung abgelesene Zahl in Grade. Nehmen wir an, die Calibrirung habe das Rohr als vollkommen cylindrisch ergeben, und im schmelzenden Eise stehe das Quecksilber bei dem Theilstriche $a$, im Dampfe des siedenden Wassers bei $b$, so ist der Abstand $b - a = 100^0$, und

$$\frac{b-a}{100} = n$$

Theilstriche entsprechen der Temperaturerhöhung um einen Grad. Steht dann in einem bestimmten Falle das Quecksilber bei dem Theilstriche $a + x$, so ist $\frac{x}{n}$ die Anzahl der angezeigten Grade.

Zu wissenschaftlichen Untersuchungen sind so construirte Thermometer ebenso bequem als diejenigen, welche vom Nullpunkte aus getheilt sind; sonst haben sie die Unbequemlichkeit, dass sie ohne Reductionstabelle auch nicht zu annähernden Temperaturbestimmungen gebraucht werden können[1]).

## §. 3.

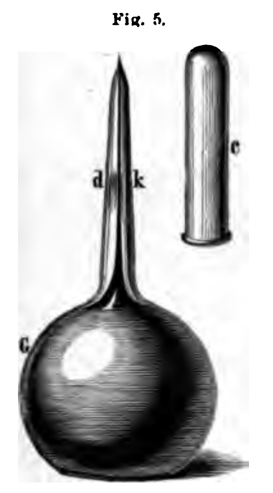
**Gewichtsthermometer.** Die in dem vorigen §. angegebene Methode zur Herstellung genauer Thermometer, d. h. solcher, welche in der That die Temperaturen in der allgemein gewählten Einheit anzugeben im Stande sind, zeigt, dass die Herstellung derselben mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist. Bei ihrer Anwendung bieten dieselben noch eine andere Schwierigkeit, welche es in einzelnen Fällen unmöglich macht, selbst mit den besten Instrumenten die Temperatur mit äusserster Genauigkeit zu bestimmen. Wir bestimmen mit diesen Instrumenten die Temperatur durch die Volumänderung, welche das auf die zu untersuchende Temperatur erwärmte Quecksilber im Thermometer erfährt. Es ist demnach nothwendig, dass das gesammte im Thermometer enthaltene Quecksilber auf die gewünschte Temperatur erwärmt werde. Das ist oft nicht möglich. Diese Thermometer haben, wenn sie nicht zur Bestimmung nur geringer Temperaturdifferenzen dienen sollen, eine ziemliche Länge, eine um so grössere, je genauer ihre Angaben sein sollen. Es ist deshalb oft nicht möglich, die Thermometer in einen Raum, etwa in ein Wasserbad, so tief einzusenken, dass der ganze Quecksilberfaden sich in demselben befindet, und somit die zu bestimmende Temperatur erhält. Der über dem Raum hervorragende Faden hat dann eine andere, meist nicht einmal bestimmbare Temperatur, und deshalb zeigt dann das Thermometer eine andere als die gesuchte Temperatur. Wie man diesen Fehler wenigstens mit grosser Annäherung corrigiren kann, werden wir später zeigen.

---

1) Weiteres über das Calibriren der Thermometer siehe *Gehler's* physik. Wörterbuch a. a. O. *Oettingen*, Ueber die Correction der Thermometer, insbesondere über Bessel's Calibrirmethode, Dorpat 1865. *Carl* über Thermometer in Carl's Repertorium für physikalische Technik. Bd. II.

Wegen dieser Umstände wandten zuerst Dulong und Petit, und später Regnault und andere vielfach Quecksilberthermometer an, welche auf einem andern Principe beruhen, Gewichts- oder Ausflussthermometer. Ein Gefäss wird bei 0° vollständig mit Quecksilber gefüllt und gewogen; erwärmt man dann dasselbe, so fliesst eine gewisse Menge Quecksilber aus; eine neue Wägung desselben wird dasselbe leichter ergeben und der Gewichtsverlust setzt uns dann in den Stand, die Temperatur, bis zu welcher es erwärmt war, zu bestimmen.

Fig. 5.




Die Gewichtsthermometer bestehen aus einem Glasgefäss (Fig. 5), welches mit einem geraden oder doppelt gebogenen Capillarrohre $k$ versehen ist, das in einer feinen Spitze endigt. Das Rohr $k$ ist nur so lang, dass die Spitze oben aus dem Raume hervorragt, dessen Temperatur bestimmt werden soll.

Man füllt das Gefäss mit Quecksilber ganz in derselben Weise, wie wir es bei dem Thermometer beschrieben haben, und kocht dann, indem man das Gefäss auf ein kleines Sandbad stellt, dasselbe mehrmals vollständig aus, um alle Luft und alle Feuchtigkeit aus dem Apparate zu vertreiben. Man lässt dann den Apparat erkalten und bringt ihn schliesslich in schmelzendes Eis, während man, ähnlich wie in Fig. 2 die Spitze immer im Quecksilber lässt. Hat der Apparat die Temperatur des schmelzenden Eises angenommen, was man daran erkennt, dass bei einem Herabschieben des Rohres $A$ (Fig. 2), so dass die Spitze aus dem Quecksilber hervorragt, das in dem Gefässe enthaltene Quecksilber bis in die Spitze reicht und dort unverändert stehen bleibt, so zieht man das Rohr $A$ ab, zieht den Apparat etwas aus dem Eise hervor, trocknet rasch das Capillarrohr $k$, und setzt die quecksilberdicht schliessende Kapsel $C$ auf das Gefäss. Dadurch wird verhindert, dass bei dem folgenden Verfahren durch die Erwärmung von der in dem Gefässe enthaltenen Quecksilbermenge etwas verloren geht. Nachdem dann der Apparat vorsichtig abgetrocknet ist, wird er gewogen. Wenn man dann von dem gefundenen Gewichte das vorher bestimmte des leeren Gefässes und der Kapsel abzieht, so erhält man das Gewicht des in dem Gefässe bei 0° enthaltenen Quecksilbers. Dasselbe sei gleich $P$.

Dann wird der Apparat bis zur Siedetemperatur erhitzt, indem man ihn, wie das Thermometer in den innern Raum $I$ des Gefässes Fig. 4. bringt. Durch die Erwärmung dehnt sich das Quecksilber stärker aus als das Glas und ein Theil des erstern fliesst aus dem Gefässe heraus. Das ausfliessende Quecksilber lässt man in einer Schale sich ansammeln. Die Temperatur der Dämpfe bestimmt man aus dem zugleich beobachteten Barometerstand und den Spannkraftstabellen; nehmen wir an, sie sei gerade 100°. Man wiegt dann das herausgenommene und wieder erkaltete Gefäss und erhält so die Quecksilber-

menge, welche das Gefäss bei der Temperatur $100^0$ enthält. Sei das Gewicht desselben gleich $P'$ und das des ausgeflossenen Quecksilbers die Differenz $P - P' = \pi$.

Wenn man dann den Apparat von $0^0$ bis zu irgend einer andern Temperatur $t^0$, welche bestimmt werden soll, erwärmt, so wird eine andere Quecksilbermenge $p$ aus dem Gefässe ausfliessen. Hat man diese durch Wägung bestimmt, so kann man mit Hülfe dieser Daten die gesuchte Temperatur ebenso bestimmen als mit dem vorhin beschriebenen Quecksilberthermometer. Dieselbe ist, wie wir sofort ableiten werden, in Graden der Centesimalskalá

$$t = 100 \cdot \frac{p\,(P - \pi)}{\pi\,(P - p)},$$

oder wenn man den für einen und denselben Apparat constanten Coefficienten

$$100 \cdot \frac{P - \pi}{\pi} = C$$

setzt,

$$t = C \cdot \frac{p}{P - p}.$$

Man erhält also mit dem Gewichtsthermometer die gesuchte Temperatur, wenn man einen für jedes Instrument constanten Coefficienten mit dem Quotienten aus dem Gewichte des bei dieser Temperatur ausgeflossenen und demjenigen des zurückgebliebenen Quecksilbers multiplicirt.

Fig. 6.



Um dieses nachzuweisen ist es nothwendig, etwas genauer zu untersuchen, wodurch wir eigentlich beim Quecksilberthermometer die Temperaturen bestimmen. Sei zu dem Ende $AC$ ein Quecksilberthermometer, dessen Nullpunkt bei $a$, dessen Siedepunkt bei $b$ liege, dasselbe sei mit einer willkürlichen Theilung versehen, so dass der Voluminhalt der Röhre zwischen je zwei benachbarten Theilstrichen derselbe sei. Bei der Temperatur des schmelzenden Eises reicht das Quecksilber bis $a$; nennen wir den bis hierher reichenden Theil des Thermometers das Gefäss, und sei der Rauminhalt bis hierher, wenn die Temperatur gleich $0^0$ ist, gleich $v_0$.

Sei nun ferner $z_0$ der Rauminhalt zwischen je zwei Theilstrichen, vorausgesetzt dass das ganze Thermometer bis oben hin die Temperatur $0^0$ hat. Dieser Rauminhalt $z_0$ wird irgend ein Bruchtheil der Capacität $v_0$ des Gefässes sein, sei

$$z_0 = \frac{1}{m} \cdot v_0.$$

Wenn man nun das ganze Thermometer erwärmt, so wird sich das Gefäss ausdehnen, ebenso auch die Röhre, und wenn Röhre und Gefäss von demselben Glase sind, wird der Rauminhalt der Röhre genau in demselben Verhältnisse zunehmen als der des Gefässes; dasselbe gilt dann auch von dem zwischen je zwei benachbarten Theilstrichen enthaltenen Raume. Dieser wird

2*

also bei jeder Temperatur derselbe Bruchtheil des augenblicklichen Rauminhaltes des Gefässes sein, es wird immer

$$z = \frac{1}{m} \cdot v.$$

Wenn das Thermometer im schmelzenden Eise steht, dann wird das in ihm enthaltene Quecksilber bis zum Punkte $a$ stehen, es wird ebenfalls das Volum $v_0$ haben.

Wird jetzt das Thermometer bis zur Temperatur des bei einem Barometerstande von 760$^{mm}$ siedenden Wassers erhitzt, so wird das Volumen des Gefässes $v_{100}$ und das zwischen je zwei benachbarten Theilstrichen enthaltene $\frac{1}{m} \cdot v_{100}$.

Das Quecksilber, welches bei der Temperatur des schmelzenden Eises gerade bis $a$ reichte, dehnt sich dann ebenfalls aus, sein Volum wird $v'_{100}$ und es reicht in der Röhre jetzt bis $b$. Die Differenz $v'_{100} - v_{100}$ gibt uns deshalb das Volumen des in der Röhre zwischen den Marken $a$ und $b$ enthaltenen Quecksilbers. Da nun $\frac{1}{m} v_{100}$ der Rauminhalt zwischen je zwei Theilstrichen ist, so gibt uns der Quotient

$$\frac{v'_{100} - v_{100}}{\frac{1}{m} \cdot v_{100}} = n$$

die Anzahl $n$ der zwischen $a$ und $b$ enthaltenen Theilstriche. Nach der Centesimalskala bezeichnen wir dann die Temperatur des Quecksilbers mit 100°, und der Quotient $\frac{n}{100}$ gibt uns an, um wieviel Theilstriche von einem bestimmten Punkte an das Quecksilber steigt, wenn die Temperatur um einen Grad der Centesimalskala zunimmt.

Wenn man nun das Thermometer auf irgend eine andere Temperatur erwärmt, so wird das Volumen des Gefässes allgemein gleich $v_t$ und der Rauminhalt der Röhre zwischen je zwei Theilstrichen $z = \frac{1}{m} v_t$. Das Volumen des Quecksilbers wird $v'_t$, der Ueberschuss dieses Volumens über das des Gefässes wird dann $v'_t - v_t$, und dieser Ueberschuss wird sich in der Röhre über dem Nullpunkt befinden. Die Anzahl $x$ der Theilstriche, um welche das Quecksilber über den Punkt $a$ erhoben ist, wird dann gegeben sein durch den Quotienten:

$$\frac{v'_t - v_t}{\frac{1}{m} v_t} = x.$$

Um nun diese Temperatur nach Graden der Centesimalskala auszudrücken, haben wir dem Obigen gemäss, da das Quecksilber bei der Temperaturerhöhung um einen Grad die Strecke von $\frac{n}{100}$ Skalentheilen steigt, nur die Proportion zu bilden:

$$t : x = 1 : \frac{n}{100}$$

$$t = 100 \cdot \frac{x}{n} = 100 \cdot \frac{\frac{v'_t - v_t}{v_t}}{\frac{v'_{100} - v_{100}}{v_{100}}}.$$

Die Zahl $\frac{1}{m}$ verschwindet aus dem Resultate, weil sie im Zähler und Nenner in ganz gleicher Weise vorkommt. Die in unserem Ausdrucke für $t$ vorkommenden Quotienten $\frac{v'_t - v_t}{v_t}$ geben uns die Volumvermehrung des Quecksilbers bei der Temperatur $t$, gemessen nach dem jedesmal stattfindenden Volumen des Gefässes. Man bezeichnet diesen Quotienten als die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers, er gibt den Ueberschuss der Ausdehnung des Quecksilbers über diejenigen des Gefässes, bei einer Temperaturerhöhung von $0^0$ auf $t^0$.

Die Temperatur $t$ wird also mit dem Quecksilberthermometer gemessen durch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers; sie ist nach der Centesimalskala gleich dem Quotienten aus der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers bei $t^0$ und derjenigen bei der Siedetemperatur des Wassers, bei $100^0$, multiplicirt mit 100.

Um nun mit dem Gewichtsthermometer die Temperatur genau ebenso zu bestimmen, müssen wir dort ebenfalls die scheinbaren Ausdehnungen des Quecksilbers in den verschiedenen Temperaturen vergleichen. Da Gewicht und Volumen bei derselben Temperatur einander proportional sind, so bietet das keine Schwierigkeit.

Das Gewicht des im Gefässe enthaltenen Quecksilbers bei $0^0$ war $P$. Bei der Temperaturerhöhung des Thermometers auf $100^0$ floss eine gewisse Menge, deren Gewicht $\pi$ war, ab, jene Menge, welche im Quecksilberthermometer den Raum $ab$ ausfüllt. Das Volum dieser Menge, welches unserer Differenz $v'_{100} - v_{100}$ gleich ist, sei gleich $u_{100}$. Ist nun $s_{100}$ das specifische Gewicht des Quecksilbers bei $100^0$, so ist

$$u_{100} \cdot s_{100} = \pi$$

$$v'_{100} - v_{100} = u_{100} = \frac{\pi}{s_{100}}.$$

Durch die Erwärmung des Gefässes auf $100^0$ wurde die Capacität desselben $v_{100}$. Das Gewicht des in dem Gefässe dann enthaltenen Quecksilbers ist $P - \pi$, also

$$v_{100} = \frac{P - \pi}{s_{100}},$$

somit ist die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers bei der Temperaturerhöhung von $0^0 - 100^0$

$$\frac{v'_{100} - v_{100}}{v_{100}} = \frac{\pi}{P - \pi}.$$

Für die scheinbare Ausdehnung bei $t^0$ erhalten wir ganz auf dieselbe Weise:

$$u_t \cdot s_t = p,$$

wenn wir mit $u_t$ das Volumen des ausgeflossenen Quecksilbers und mit $s_t$ das specifische Gewicht bei der Temperatur $t$ bezeichnen. Daraus

$$v'_t - v_t = \frac{p}{s_t}.$$

Das Volumen des Gefässes bei dieser Temperatur ist $v_t$; das Gewicht des darin bei dieser Temperatur enthaltenen Quecksilbers war $P - p$, demnach

$$v_t = \frac{P - p}{s_t},$$

somit die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers bei einer Erwärmung von $0^0$ auf $t^0$

$$\frac{v'_t - v_t}{v_t} = \frac{p}{P - p}.$$

Daraus erhalten wir sonach die Temperatur in Graden der Centesimalskala ausgedrückt

$$t = 100 \frac{\frac{v'_t - v_t}{v_t}}{\frac{v'_{100} - v_{100}}{v_{100}}} = 100 \cdot \frac{\frac{p}{P - p}}{\frac{\pi}{P - \pi}} = 100 \cdot \frac{p\,(P - \pi)}{\pi\,(P - p)}$$

den von uns vorhin angegebenen Ausdruck. Man sieht somit, dass auf diese Weise berechnet die von einem Gewichtsthermometer angegebenen Temperaturen identisch dieselben sind als die mit dem Röhrenthermometer — so kann man das im vorigen §. beschriebene füglich nennen — dass die von beiden gemachten Angaben vollkommen vergleichbar sind, vorausgesetzt jedoch, dass sich das zu beiden Thermometern verwandte Glas ganz gleichmässig ausdehnt[1]).

## §. 4.

**Das Luftthermometer.** In den beiden letzten Paragraphen haben wir gezeigt, wie man die Ausdehnung einer Flüssigkeit dazu verwendet, um die Temperatur eines Raumes zu bestimmen. Zu demselben Zwecke kann man nun auch Gase, speciell die Luft, anwenden, und Luftthermometer construiren. Es genüge hier, das Princip, nach welchem man derartige Apparate herstellen und zur Messung der Temperaturen verwenden kann, anzugeben, da wir die Apparate bei der Betrachtung der Ausdehnung der Gase durch die Wärme genauer beschreiben werden.

Luftthermometer, welche ebenso eingerichtet sind als die Röhrenthermometer, lassen sich nicht gut herstellen, da, wie wir demnächst zeigen werden, die Ausdehnung der Luft zu bedeutend ist, sie beträgt von dem Gefrierpunkte des Wassers bis zum Siedepunkte mehr als $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens. Nach diesem Principe hergestellte Luftthermometer

1) *Regnault*, Mémoires de l'Académie des sciences T. XXI p. 149 ff.

würden daher zu gross und deshalb zur Bestimmung von Temperaturen unpraktisch sein.

Man kann aber Luftthermometer ganz nach Art der Gewichtsthermometer construiren, und mit diesen aus der scheinbaren Ausdehnung der Luft die Temperatur bestimmen, wie dort aus der Ausdehnung des Quecksilbers. Wir bestimmen den Rauminhalt einer mit einem Capillarrohr versehenen Glaskugel bei der Temperatur des schmelzenden Eises, indem wir sie gefüllt mit Quecksilber abwiegen. Darauf füllen wir dieselbe mit trockener Luft und bringen sie wie das Gewichtsthermometer in einen mit Wasserdämpfen von der Temperatur 100$^0$ gefüllten Raum. Die Glaskugel wird sich dann ausdehnen, zugleich aber die darin enthaltene Luft, und in Folge dessen wird eine gewisse Quantität Luft daraus entweichen. Dann wird die Spitze des Capillarrohres zugeschmolzen, während das Thermometer noch in dem Dampfraume sich befindet. Darauf wird die Kugel herausgenommen, das Capillarrohr unter Quecksilber getaucht, die Spitze abgebrochen und das Thermometer abgekühlt. In Folge der Abkühlung zieht sich dann die Luft des Thermometers zusammen und durch den Druck der äussern Luft steigt das Quecksilber in demselben auf. Wird das Thermometer dann auf 0$^0$ abgekühlt und dafür gesorgt, dass das Quecksilber im Thermometer und ausserhalb desselben gleich hoch steht, so nimmt das eingedrungene Quecksilber genau den Raum ein, welchen die bei 100$^0$ aus dem Thermometer entwichene Luft bei 0$^0$ und demselben Barometerstand einnehmen würde. Das eingedrungene Quecksilber wird dann gewogen und aus seinem Gewichte jenes Volumen bestimmt.

Dann wird das Quecksilber wieder aus dem Apparate entfernt, derselbe mit trockner Luft gefüllt und in den Raum gebracht, dessen Temperatur $t$ bestimmt werden soll. Man verfährt gerade so wie vorhin und bestimmt aus dem Gewicht des dann eingedrungenen Quecksilbers das Volumen der bei der Temperatur $t$ aus dem Apparate entwichenen Luft bei der Temperatur des schmelzenden Eises. Man hat darin alle Daten, um die Temperatur $t$ zu bestimmen.

Setzen wir voraus, der Barometerstand sei während des ganzen Versuches derselbe gewesen, und sei $v_0$ das gemeinschaftliche Volumen der Kugel und der Luft bei der Temperatur 0$^0$. Ist dann $v_{100}$ das Volumen des Gefässes bei 100$^0$, $v'_{100}$ das Volumen der in dem Gefässe bei der Temperatur 0$^0$ enthaltenen Luft ebenfalls bei 100$^0$, so ist die scheinbare Ausdehnung der Luft bei der Temperaturerhöhung zu 100$^0$

$$\frac{v'_{100} - v_{100}}{v_{100}}.$$

Ist $v_t$ das Volumen des Gefässes bei $t^0$ und $v'_t$ dasjenige der Luft bei $t^0$, welche bei 0$^0$ das Gefäss ausfüllte, so ist die scheinbare Ausdehnung der Luft bei der Temperaturerhöhung von 0$^0$ auf $t^0$

$$\frac{v'_t - v_t}{v_t}.$$

Somit ist die Temperatur $t$ in Graden der Centesimalskala aus der scheinbaren Ausdehnung der Luft genau ebenso berechnet wie vorhin aus der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers

$$t = 100 \cdot \frac{\frac{v'_t - v_t}{v_t}}{\frac{v'_{100} - v_{100}}{v_{100}}}.$$

Um nun die scheinbaren Ausdehnungen aus den beobachteten Daten zu berechnen, sei $q_{100}$ das Volumen des nach dem Erwärmen auf 100° in den Apparat eingetretenen Quecksilbers, also das Volumen der im siedenden Dampfe entwichenen Luft bei der Temperatur 0°, so ist $v_0 - q_{100}$ das Volumen der in dem Apparate bei der Erwärmung auf 100° zurückgebliebenen Luft, bei 0°. Diese Luft dehnte sich bei dem Erwärmen bis 100° auf das Volumen $v_{100}$ des Gefässes aus, zur Berechnung des Volumens $v'_{100}$, auf welches sich bei der Temperaturerhöhung auf 100° das Volumen $v_0$ der in dem Apparate bei 0° eingeschlossenen Luft ausdehnte, haben wir daher die Proportion

$$v'_{100} : v_0 = v_{100} : v_0 - q_{100}$$

$$v'_{100} = \frac{v_0 \cdot v_{100}}{v_0 - q_{100}}$$

und daraus

$$\frac{v'_{100} - v_{100}}{v_{100}} = \frac{v_0}{v_0 - q_{100}} - 1 = \frac{q_{100}}{v_0 - q_{100}}.$$

Bezeichnen wir nun ebenso mit $q_t$ das Volumen des nach der Erwärmung auf $t^0$ eingedrungenen Quecksilbers, so erhalten wir ebenso

$$v'_t = \frac{v_0 \cdot v_t}{v_0 - q_t}; \quad \frac{v'_t - v_t}{v_t} = \frac{q_t}{v_0 - q_t},$$

und daraus

$$t = 100 \frac{q_t (v_0 - q_{100})}{q_{100} (v_0 - q_t)}$$

die gesuchte Temperatur aus den in dem Versuche gefundenen Grössen.

Anstatt der hier vorkommenden Volume können wir auch direkt die beobachteten Gewichte des Quecksilbers einsetzen, da alle diese Volume jene des gewogenen Quecksilbers bei der Temperatur des schmelzenden Eises bedeuten. Nennen wir das Gewicht des Quecksilbers, welches das ganze Gefäss anfüllt, $P$, so ist $v_0 = \frac{P}{s_0}$, wo $s_0$ die Dichtigkeit des Quecksilbers bei 0° bedeutet. Ist $\pi$ das nach dem Erwärmen auf 100° eingedrungene Quecksilber, so ist $\pi = q_{100} \cdot s_0$ und ist schliesslich $p$ das nach dem Erwärmen auf $t^0$ eingedrungene Quecksilber, so ist $p = q_t \cdot s^0$. Damit können wir schreiben

$$t = \frac{p\,(P - \pi)}{\pi\,(P - p)} \cdot 100.$$

Man sieht, dass diese Temperaturbestimmung ganz auf demselben Princip beruht, wie diejenige mit dem Quecksilberthermometer; der Unterschied ist nur derjenige, dass wir hier die scheinbare Ausdehnung der Luft bei den

verschiedenen Temperaturen mit derjenigen bei 100° vergleichen, während wir vorhin die scheinbaren Ausdehnungen des Quecksilbers mit einander verglichen.

Anders eingerichtete Luftthermometer werden wir später beschreiben, ebenso wie andere Methoden zur Bestimmung der Temperatur.

Welches von den beschriebenen Thermometern wir nun zur Bestimmung der Temperatur benutzen, ist an und für sich einerlei, jedes derselben kann uns in einer Skala die beobachteten Temperaturen wiedergeben. Jedes derselben wird aber auch, wenn wir in derselben Weise graduiren, also den Nullpunkt und Siedepunkt aufsuchen und den Raum, um welchen sich die thermometrische Substanz bei der Temperaturerhöhung von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu der des siedenden Wassers ausdehnt, in 100 gleiche Theile theilen, bei den beiden Normaltemperaturen die Angaben 0° und 100° liefern. Dadurch sind wir aber keineswegs sicher, dass alle diese Thermometer auch in allen andern Temperaturen dieselben Angaben machen, dass z. B. eine Temperatur, welche das Quecksilberthermometer zu 30° angibt, auch von dem Luftthermometer oder einem aus festen Körpern construirten Thermometer zu 30° angegeben wird. Es würde das voraussetzen, dass alle Körper sich ganz gleichmässig ausdehnen, dass alle Körper bei einer Temperaturerhöhung, welche das Quecksilberthermometer zu 30° bestimmt, um 0,3 des Volumens sich ausdehnen, um welches sie sich bei einer Temperaturerhöhung vom Nullpunkte bis zum Siedepunkte ausdehnen.

Um darüber Aufschluss zu erhalten, ist es nothwendig, dass wir die Ausdehnungen der verschiedenen Körper durch die Wärme mit einander vergleichen, während wir mit demselben Thermometer die Temperaturen bestimmen. Wir werden deshalb zunächst die Ausdehnung der Körper durch die Wärme untersuchen und dabei die Temperaturen mit dem Quecksilberthermometer oder mit dem Luftthermometer messen. Am Schlusse dieser Untersuchung werden wir dann auf die Vergleichung der Thermometer, somit auf die Messung der Temperaturen, zurückkommen.

## §. 5.

**Ausdehnung der isotropen festen Körper.** Wenn wir einen Stab von irgend einer Temperatur an erwärmen, so dehnt er sich nach allen seinen Dimensionen aus, er wird länger, breiter und dicker.

Besitzt ein Stab bei der Temperatur des schmelzenden Eises die Länge $l$, so hat er bei einer andern höhern Temperatur eine grössere Länge; sei seine Länge bei der Temperatur 100° gleich $l'$, so bezeichnet man den Quotienten

$$\frac{l'-l}{l} = \alpha,$$

welcher uns somit die Verlängerung des Stabes in Bruchtheilen der ursprünglichen Stablänge gibt, als den linearen Ausdehnungscoefficienten des Stabes. Durch die Temperaturerhöhung von der Temperatur des schmelzenden Eises

bis zu derjenigen des siedenden Wassers geht also die Länge des Stabes über in

$$l' = l\,(1 + \alpha).$$

Die Ausdehnung in die Breite muss, vorausgesetzt dass der Stab nach allen Richtungen gleich beschaffen ist, ganz in demselben Verhältnisse vor sich gehen. Ist die Breite des Stabes $b$ bei der Temperatur $0^0$, so muss dieselbe bei der Temperatur $100^0$ ebenso sein

$$b' = b\,(1 + \alpha).$$

Ganz das Gleiche muss auch von der Ausdehnung nach der dritten Dimension gelten, immer vorausgesetzt, dass der Stab nach allen Richtungen vollkommen gleich beschaffen ist; wenn seine Dicke bei der Temperatur $0^0$ gleich $d$ ist, so muss sie bei $100^0$ sein

$$d' = d\,(1 + \alpha).$$

Das Volum des Stabes, welches bei der Temperatur $0^0$ gleich $l \,.\, b \,.\, d$ war, wird dadurch bei der Temperatur $100^0$ gleich $l' \,.\, b' \,.\, d'$ oder

$$l' \,.\, b' \,.\, d' = l \,.\, b \,.\, d\,(1 + \alpha)^3$$
$$l' \,.\, b' \,.\, d' = l \,.\, b \,.\, d\,(1 + 3\alpha + 3\alpha^2 + \alpha^3).$$

Die Erfahrung zeigt nun, dass der Ausdehnungscoefficient $\alpha$ in allen Fällen so klein ist, dass die Glieder $3\alpha^2$ und $\alpha^3$ vernachlässigt werden können; somit erhalten wir

$$l' \,.\, b' \,.\, d' = l.\, b.\, d\,(1 + 3\alpha).$$

Die Grösse $3\alpha$ gibt uns den Bruchtheil des ursprünglichen Volumens an, um welchen das Volumen eines Körpers bei der Erwärmung von der Gefrier- zur Siedetemperatur des Wassers sich vergrössert, man bezeichnet ihn daher als den kubischen Ausdehnungscoefficienten des Körpers. Der kubische Ausdehnungscoefficient ist somit das Dreifache des linearen Ausdehnungscoefficienten.

Ausser dem linearen und dem kubischen Ausdehnungscoefficienten gibt man noch wohl einen Ausdehnungscoefficienten nach der Fläche an; dieser gibt den Bruchtheil der ursprünglichen Fläche, um welchen sie sich bei einer Erwärmung von der Temperatur des schmelzenden Eises zu derjenigen des siedenden Wassers ausdehnt. Man sieht, dieser ist das Doppelte des linearen Ausdehnungscoefficienten. Denn ist die Länge der Fläche $l$, die Breite gleich $b$, so werden diese bei der Erwärmung

$$l\,(1 + \alpha);\; b\,(1 + \alpha),$$

somit die Fläche

$$l \,.\, b \,.\, (1 + 2\alpha + \alpha^2),$$

und da $\alpha^2$ vernachlässigt werden darf,

$$l \,.\, b \,.\, (1 + 2\alpha).$$

Es bedarf daher zur Untersuchung der Ausdehnung der nach allen Richtungen gleich beschaffenen Körper nur einer solchen des linearen Ausdehnungscoefficienten.

Wenn wir unseren Stab von der Temperatur des schmelzenden Eises an bis zu irgend einer andern Temperatur $t$, gemessen nach der Centesimalskala des Quecksilberthermometers, erwärmen, so wird seine Länge nicht $l'$, sondern eine andere $l_t$ werden, und wir können auch hier einen Ausdehnungscoefficienten $\alpha_t$ bestimmen, so dass

$$l_t = l(1 + \alpha_t),$$

wenn wir setzen

$$\alpha_t = \frac{l_t - l}{l}.$$

Wie man sich erinnert, messen wir mit dem Quecksilberthermometer die Temperatur durch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers, wir bezeichnen eine Temperaturerhöhung von 0 an gerechnet als $t^0$, wenn sich das Quecksilber im Thermometer um $^t/_{100}$ des Raumes ausgedehnt hat, um welchen es sich bei der Erwärmung bis zum Siedepunkte ausdehnt. Wenn sich daher die festen Körper durch Erwärmen ganz in demselben Verhältnisse ausdehnen wie das Quecksilber im Thermometer, so muss auch die Verlängerung des Stabes bei einer Temperaturerhöhung um $t^0$ gleich $\frac{t}{100}$ seiner Verlängerung bei einer Erwärmung bis zur Siedetemperatur oder

$$\alpha_t = \alpha \cdot \frac{t}{100}$$

$$\frac{\alpha_t}{t} = \frac{\alpha}{100} = \beta$$

sein. In dem Falle bedarf es demnach zur Bestimmung der Ausdehnung bei Aenderung der Temperatur nur einer Beobachtung zur Bestimmung der Grösse $\beta$, jener Verlängerung, welche ein Stab durch die Temperaturerhöhung von $0^0$ auf einen Grad erhält und seine Länge bei einer Temperatur $t^0$ ist allgemein gegeben durch die Gleichung

$$l_t = l(1 + \beta t),$$

wenn $l$ die Länge des Stabes bei der Temperatur $0^0$ bezeichnet.

Besteht jene einfache Beziehung zwischen $\alpha_t$ und $\alpha$ nicht, so wird man doch die Grösse $\frac{\alpha_t}{t} = \beta$ als eine Function der Temperatur darstellen und setzen können

$$\beta = a + b\,t + c\,t^2 \ldots$$

wo man dann $\beta$ den mittlern Ausdehnungscoefficienten von $0^0 - t^0$ zu nennen pflegt. Auch in dem Falle gilt dann die Beziehung

$$l_t = l(1 + \beta \cdot t),$$

welche, wenn wir für $\beta$ seinen Werth einsetzen, übergeht in

$$l_t = l(1 + at + b\,t^2 + c\,t^3 \ldots.$$

Mit Hülfe des Werthes von $\beta$ kann man nun auch sofort die Länge eines Stabes bei irgend einer Temperatur $t'$ bestimmen, wenn diejenige bei irgend einer andern Temperatur t, nicht diejenige bei $0^0$ bekannt ist. Denn es bestehen dann die beiden Gleichungen

$$l_{t'} = l\,(1 + at' + b\,t'^2 + c\,t'^3 \ldots)$$
$$l_t = l\,(1 + at + b\,t^2 + c\,t^3 \ldots)$$

und daraus

$$\frac{l_{t'}}{l_t} = \frac{1 + at' + bt'^2 + ct'^3 ..}{1 + at + bt^2 + ct^3} = (1 + at' + bt'^2 + ct'^3 \ldots)\,(1 - at - bt^2 - ct^3 \ldots)$$

oder, wenn wir die Quadrate und Produkte der Coefficienten $a$, $b$, $c$ vernachlässigen,

$$l_{t'} = l_t\,(1 + a\,(t' - t) + b\,(t'^2 - t^2) + c\,(t'^3 - t^3)).$$

Ebenso gut wie wir den mittlern Ausdehnungscoefficienten von $0^0$ bis $t^0$ durch die Coefficienten $a$, $b$, $c$ .. ausdrücken können, können wir auch den mittlern Ausdehnungscoefficienten zwischen $t$ und $t'$ durch dieselben darstellen. Bezeichnen wir denselben mit $\gamma$, so ist nach der Definition des mittlern Ausdehnungscoefficienten

$$l_{t'} = l_t\,(1 + \gamma\,(t' - t))$$
$$\gamma = \frac{l_{t'} - l_t}{l_t\,(t' - t)}$$

somit

$$\gamma = a + b\,(t' + t) + c\,(t'^2 + t\,t' + t^2) \ldots$$

Setzen wir nun voraus, dass $t'$ nur unendlich wenig von $t$ verschieden ist, so dass wir $t' = t$ setzen können, so wird

$$\gamma = a + 2\,b\,t + 3\,c\,t^2 + ..$$

und diesen Werth von $\gamma$ nennt man den wahren Ausdehnungscoefficienten bei $t^0$; er gibt uns die Ausdehnung des Stabes in Bruchtheilen seiner Länge bei $t^0$ für eine Temperaturerhöhung von $1^0$, vorausgesetzt, dass innerhalb dieses Intervalls die Ausdehnung der Zunahme der Temperatur proportional und so erfolge wie bei einer unendlich kleinen Temperaturerhöhung von $t^0$ an.

Hängt der Werth von $\beta$ nicht von der Temperatur ab, so ist $\beta$ sowohl als $\gamma = a$, es ist somit dann stets der wahre Ausdehnungscoefficient gleich dem mittlern für einen Grad.

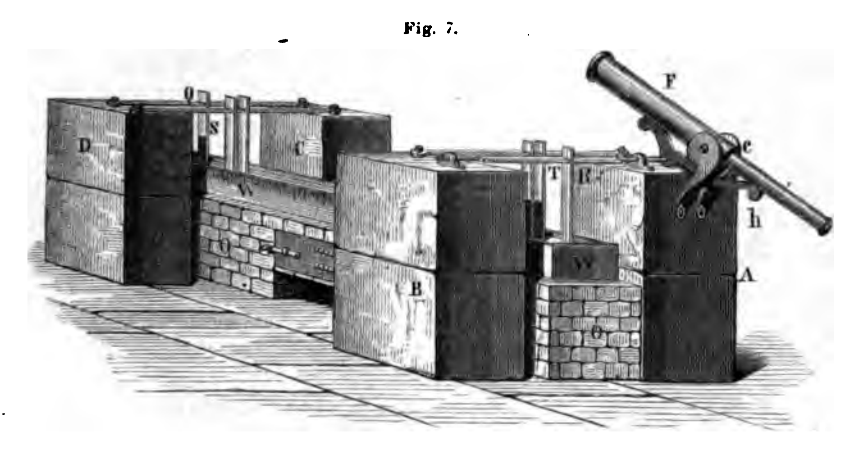
Um alle die Ausdehnung isotroper fester Körper betreffenden Fragen beantworten zu können, haben wir demnach zu untersuchen, ob die Ausdehnung derselben der am Quecksilberthermometer gemessenen Temperatur proportional ist oder nicht, und dann im ersten Falle die Grösse $\alpha$, im letzten die Coefficienten $a$, $b$, $c$ ... zu bestimmen.

Die ältern Versuche, welche die Ausdehnung der Körper durch die Wärme direkt massen, wurden meist mit Apparaten angestellt, die im Princip mit dem von uns im §. 1 angeführten Apparat übereinstimmten, den wir anwandten, um die Ausdehnung der Körper überhaupt zu zeigen, so die von Muschenbroek, Smeaton und andern[1]). Die ersten, welche genauere Versuche anstellten, waren Lavoisier und La Place[2]). Den von ihnen angewandten

1) Man sehe *Gehler's* Physikal. Wörterb. II. Aufl. Bd. I. Art. Ausdehnung.
2) *Lavoisier* und *La Place*. Biot Traité de Physique T. I. Paris 1816. *Schweigger's* Journal Bd. XXV.

Apparat zeigt Fig. 7. Auf einem festen in die Erde gemauerten Boden wurden 4 Quadersteine $A$, $B$, $C$, $D$ fest aufgestellt, so dass sie ein Rechteck bildeten. Die beiden $A$, $B$, sowie $C$, $D$ standen nur wenige Decimeter von einander,

Fig. 7.




während der Abstand der beiden $A$ und $B$ von den beiden andern ca. $2^m$ betrug. Zwischen diesen 4 Steinen war ein Ofen von Ziegeln $OO$ gebaut, welcher die Wanne $WW$ trug. Diese nahm den zu untersuchenden Stab auf, derselbe wurde auf Glasrollen gelegt, welche ihm seiner Längsrichtung nach eine ganz freie Bewegung gestatteten. Das eine Ende des Stabes wurde ganz fest gegen den Glasstab $S$ gelegt, welcher von dem in den beiden Steinen $C$ und $D$ fest eingelassenen Querarm $Q$ senkrecht in die Wanne herabreichte. Das andere Ende des Stabes lag ebenso an einem Glasstabe $T$, welcher von dem eisernen Arme $R$ in die Wanne hinabreichte. Dieser Arm $R$ war nicht wie der zuerst erwähnte Arm $Q$ fest in die Quadersteine eingelassen, sondern in ein Zapfenlager gelegt, so dass er sich drehen konnte; an ihm war ein Hebelarm $h$ befestigt, auf dessen Ende sich das um eine Axe $c$ drehbare Fernrohr stützte. Drehte sich die Axe $R$, bei der Ausdehnung des Stabes in dem einen Sinne, so hob der Hebel $h$ das Ocularende des Fernrohrs, drehte er sich in dem andern Sinne, so senkte sich mit dem Hebel $h$ auch das Ocularende des Fernrohrs.

Das Fernrohr war auf einen ungefähr $200^m$ entfernten verticalen Maassstab eingestellt, so dass man genau den Theilstrich beobachten konnte, welcher am Fadenkreuz des Fernrohres sich befand. Wie man sieht, bewirkt eine Drehung des Fernrohres, dass am Fadenkreuz immer andere Theilstriche erscheinen, und die Beobachtung hatte ergeben, dass bei einer Drehung des Fernrohres hervorgebracht dadurch, dass das untere Ende des Stabes $T$, gegen welches der Stab, dessen Ausdehnung gemessen werden sollte, anlag, um $1^{mm}$ sich verrückte, die optische Axe des Fernrohres $744^{mm}$ auf der Skala durchlief.

Zu den Versuchen wurde nun zunächst der Stab in die Wanne gelegt, das eine Ende fest an die Stange $S$ angelegt, und die Stange $T$ mit dem anderen Ende zur Berührung gebracht. Dann wurde die Wanne mit gestossenem Eis oder mit zur Temperatur des Gefrierpunktes erkältetem Wasser gefüllt, und so die zu untersuchende Stange auf die Temperatur $0^0$ gebracht. Die Länge der Stange wurde genau gemessen, und der Theilstrich der entfernten Skala beobachtet, welcher an dem Fadenkreuz des Fernrohrs erschien und dann durch Feuerung im Ofen das Wasser der Wanne erwärmt. Da die Stange bei $S$ ganz fest anlag, so konnte die Ausdehnung nur das an $T$ anliegende Ende voranschieben, die ganze Ausdehnung des Stabes also an der entfernten Skala abgelesen werden; man hatte nur den vom Fadenkreuz an der Skala scheinbar durchlaufenen Raum durch 744 zu dividiren, um die Länge zu erhalten, um welche das an $T$ anliegende Stabende vorgeschoben war. Ist die Länge des Stabes bei der Temperatur $0^0$ gleich $l$, bei der Temperatur $t$ gleich $l_t$, so beobachtete man hiernach direkt $l_t - l$ und erhielt in dem Quotienten

$$\frac{l_t - l}{l} = \alpha_t$$

den Ausdehnungscoefficienten bei einer Temperaturerhöhung $t$ gemessen nach dem Quecksilberthermometer.

Durch eine grosse Anzahl von Versuchen wiesen nun Lavoisier und La Place nach:

1) Ein Körper, welcher vom Nullpunkte bis zum Siedepunkte erhitzt wird, nimmt, wenn er nachher wieder bis zum Nullpunkte abgekühlt wird, genau seine frühere Länge wieder an.

2) Zwischen dem Nullpunkte und dem Siedepunkte ist die Ausdehnung der am Quecksilberthermometer gemessenen Temperatur proportional, es ist also in der Taht

$$\frac{\alpha_t}{t} = \frac{\alpha_{100}}{100} = \beta.$$

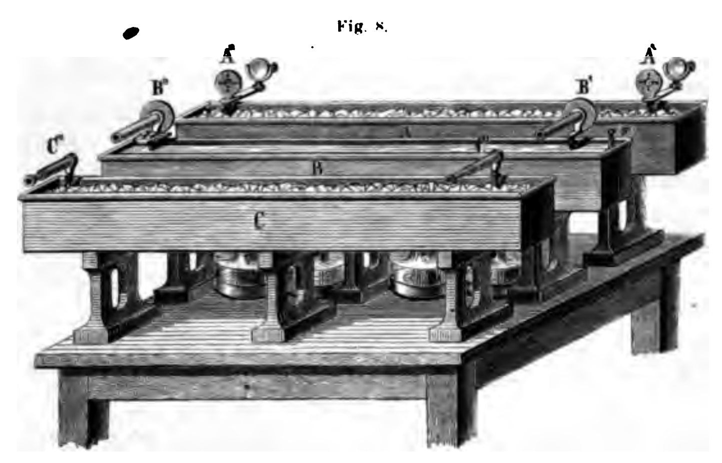
Ueberdies bestimmten sie eine grosse Anzahl von Ausdehnungscoefficienten, welche wir am Schlusse des Paragraphen mit den von anderen Beobachtern bestimmten zusammenstellen.

Dem Verfahren von Lavoisier und La Place lässt sich ein Vorwurf machen; die Grösse des Bogens, um welchen das Fernrohr gedreht wird, hängt ab von dem Verhältniss der einzelnen Radien, welche diese Drehung bewirken, also der Länge der Stange $T$ vom Berührungspunkte des zu untersuchenden Stabes bis zur Axe $R$, der Länge des Hebels $h$, und des Abstandes des Punktes, an welchem das Fernrohr auf dem Hebel $h$ aufliegt von der Drehungsaxe des Fernrohrs. Es ist nun zwar, wegen der massiven Einrichtung des Apparates, eine merkliche Temperaturänderung der Stange R und des Hebels $h$ sowie des Fernrohrs, somit eine Aenderung der maassgebenden Abstände jedenfalls nur sehr unbedeutend, wegen des grossen Abstandes der

Skala vom Fernrohr kann indess eine sehr kleine Aenderung schon einen merklichen Fehler hervorbringen.

Frei von diesem Einwurfe ist die Methode von Ramsden, nach welcher Roy im Jahre 1784 die Ausdehnung der zur englischen Gradmessung verwandten Maasse bestimmte[1]). Zwei Prismen von Gusseisen, genau gleich lang, befanden sich in zwei mit gestossenem Eise gefüllten Trögen Fig. 8;

Fig. 8.




zwischen ihnen lag in einem ebensolchen, den andern parallel gestellten Troge, wie bei Lavoisier und La Place auf Glasrollen, der zu untersuchende Stab, welcher mit den Prismen dieselbe Länge hatte. Da die beiden äusseren Stäbe immer im gestossenen Eise lagen, so war ihre Länge ganz ungeändert; der mittlere Trog, welcher die zu untersuchende Stange aufnahm, wurde mit Wasser gefüllt und durch untergesetzte Weingeistlampen erwärmt. Die Enden der Stäbe trugen Theile eines Mikroskopes, die eine Eisenstange an beiden Enden das mit einem Fadenkreuz versehene Ocular $C'$, $C''$, die zu untersuchende Stange an beiden Enden das Objectiv $B'$, $B''$, so dass $C''$ und $B''$, sowie $C'$ und $B'$ zusammen ein vollständiges Mikroskop ausmachten. Die zweite, in dem zerstossenen Eise liegende Eisenstange trug an beiden Enden ein Fadenkreuz $A'$, $A''$ nebst Beleuchtungsspiegel. Fallen die optischen Axen der Ocular- und Objectivröhren $C''$ und $B''$, sowie $C'$ und $B'$ in eine gerade Linie, und treffen diese verlängert die Mitte der Fadenkreuze $A''$, $A'$, so sieht ein Beobachter bei $C''$ wie bei $C'$ das von den Objectiven $B''$, $B'$ entworfene reelle Bild des dahinter befindlichen Fadenkreuzes an dem Fadenkreuz des betreffenden Oculars. Umgekehrt kann man aus dieser Beobachtung schliessen, dass die optischen Axen in einer Linie liegen, welche verlängert

1) *Roy*, Philosophical Transactions for the year 1785. Die Beschreibung des Apparates nach einem der polytechnischen Schule zu Paris gehörigen Exemplar. *Jamin*, Cours de Physique T. II.

die Mitte des betreffenden Fadenkreuzes $A''$ oder $A'$ trifft, oder dass die Abstände

$$C'' C' = B'' B' = A'' A'$$

sind.

Die zu untersuchende Stange wurde nun mit dem einem Ende bei $B'$ gegen einen Winkelhebel fest angelegt, so dass man mit der kleinen Schraube $s$ (Fig. 8) das Ende etwas nach der Richtung des Stabes verschieben konnte. Während dann der mittlere Trog auf der Temperatur $0^0$ gehalten wurde, verstellte man das Ende $B'$ so lange, bis der Beobachter bei $C'$ das reelle Bild des Fadenkreuzes $A'$ am Fadenkreuz des Oculares sah.

Die Objectivröhre $B''$ war auf einer kleinen Mikrometerschraube befestigt, welche gestattete, sie auf dem Stabe in der Längsrichtung des Stabes etwas zu verschieben. Die Höhe eines Schraubenganges war genau bestimmt, sie betrug 0,355 Millimeter, und da man an einer getheilten Scheibe noch 0,01 Umdrehung ablesen konnte, so konnte man die Verschiebung der Mikroskopröhre bis auf 0,003 Millimeter, also da die Stäbe circa $2^m$ lang waren, bis auf 0,000001 der Stablänge genau erhalten. Während nun der Stab auf $0^0$ erkaltet war, wurde mit der Mikrometerschraube auch das Objectiv $B''$ so gestellt, dass der Beobachter bei $C''$ das reelle Bild des Fadenkreuzes $A''$ am Fadenkreuz des Oculares $C''$ sah, und man konnte sicher sein, dass durch die beiden Objective von der zu untersuchenden Stange eine Länge bestimmt war, welche derjenigen der Eisenstäbe in den mit Eis gefüllten Trögen an Grösse genau gleich war. Nun wurde der mittlere Trog und mit ihm die zu untersuchende Stange bis zur Temperatur $t$ erwärmt. Bei der Ausdehnung der Stange wurde durch Drehen der Schraube $s$ bewirkt, dass der Beobachter bei $C'$ immer das Bild des Fadenkreuzes $A'$ an dem Fadenkreuze des Mikroskopes $C'$ wahrnahm; dieses Ende des Stabes war also fest, und die ganze Ausdehnung des zwischen den beiden Objectiven bestimmten Stabes zeigte sich in der Verschiebung des Objectives $B''$. Mit der Mikrometerschraube wurde dasselbe dann wieder zurückgeschoben, so dass das Fadenkreuz $A''$ wieder an der frühern Stelle gesehen wurde, und die Grösse dieser Verschiebung bestimmt. Da dann die Entfernung des Objectives $B'$ von $B''$ wieder genau die frühere war, so hatte man in dieser gemessenen Verschiebung die Länge, um welche der Stab sich ausgedehnt hatte, und konnte somit den Ausdehnungscoefficienten des Stabes bestimmen.

In ganz ähnlicher Weise hat später Matthiessen[1]) die Ausdehnung des Glases gemessen.

De Luc[2]), Borda[3]), und in einigen Fällen Dulong und Petit[4]), wandten

1) *Matthiessen*, Poggend. Ann. Bd. CXVIII. p. 512.
2) *De Luc*, Philosophical Transactions Bd. LXVIII.
3) *Borda*, Annales de chimie par Guyton de Morveau etc. T. XX.
4) *Dulong* und *Petit*, Annales de Physique et de chim. T. VII. *Schweigger's* Journal. Bd. XXV.

ein anderes Verfahren an, um die Ausdehnung der festen Körper aus der bekannten Ausdehnung eines andern zu bestimmen. Zwei Stäbe verschiedenen Metalles, einer des zu untersuchenden, einer dessen Ausdehnung bekannt ist, wurden ihrer ganzen Länge nach an einander gelegt und an dem einen Ende fest mit einander verbunden. Die andern Enden der Stäbe trugen jeder auf einem senkrecht aufsteigenden Ansatzstück eine kleine Skala, so zwar, dass die Theilungen ihrer ganzen Länge nach an einander lagen. Da bei einer verschiedenen Ausdehnung die beiden Stäbe, sowie die Theilungen frei an einander hingleiten konnten, so liess sich aus der Beobachtung der Verschiebung der Theilungen gegen einander die grössere Ausdehnung eines der Stäbe bestimmen, und da die des einen Stabes bekannt war, aus dieser beobachteten Differenz die des andern Stabes berechnen.

Eine von den bisherigen ganz verschiedene Methode ist in neuerer Zeit von Fizeau angewandt worden[1], um mit einer früher nicht erreichten Genauigkeit die Ausdehnung einer Anzahl fester Körper zu messen; dieselbe beruht auf den Interferenzerscheinungen, welche unter Anwendung homogenen Lichtes, nach §. 60 des zweiten Bandes, sich auch bei grossen Gangunterschieden beobachten lassen.

Man gibt dem zu untersuchenden Stück der Substanz zwei einander parallele etwas convex oder concav geschliffene polirte Flächen und legt es so vorbereitet frei auf den Teller eines kleinen Dreifusses von Platin, dessen Füsse aus drei Schrauben bestehen, welche durch den Teller gehen und oben in stumpfen Spitzen enden. Auf diesen drei Spitzen, der Substanz sehr nahe, ruht eine polirte Glasplatte, deren Abstand von der obern Fläche der Substanz durch die Bewegung der drei Schrauben so regulirt werden kann, dass bei Beleuchtung mit der Natronflamme in Folge der Reflexion an der obern Fläche der Substanz und der untern der Glasplatte sich die Newton'schen Farbenringe zeigen. Die Lage der Interferenzfransen und die eintretenden Verschiebungen derselben werden durch regelmässig auf der Glasplatte angebrachte Marken bestimmt.

Den so vorgerichteten Apparat stellt man in die Mitte eines kleinen Ofens von doppelten Wänden von sehr starkem Kupfer, der durch zwei recht constante Lampen erhitzt wird. Zweckmässige durch Glasplatten verschlossene Oeffnungen und zwei Thermometer mit grossen die Substanz und den Dreifuss fast berührenden Behältern erlauben in jedem Augenblicke die Lage der Fransen und die entsprechenden Temperaturen zu beobachten. Um die Fransen nur bei senkrechter Incidenz zu sehen, ist vertical über dem Dreifuss der Deckel der Oefen durchbohrt, und über dieser Durchbohrung ein rechtwinkliges gleichschenkliges Prisma so aufgestellt, dass seine Hypotenuse um 45° gegen die Verticale geneigt ist. Durch ein horizontal gestelltes Fernrohr beobachtet

1) *Fizeau,* Comptes Rendus T. LVIII. p 923. Poggend. Ann. Bd. CXXIII. Comptes Rendus T. LXII. p. 1133. Poggend. Ann. Bd. CXXVIII.

man dann das an der Hypotenusenfläche des Prismas total reflectirte Bild der Fransen.

Vor dem Erhitzen des Apparates bestimmt man die Lage der Fransen gegen die auf der Glasplatte befindlichen Marken, welche man gleichzeitig im Fernrohr sieht. Erwärmt man nun den Apparat, so sieht man die Ringe sich bewegen, und zwar rücken sie der Mitte näher oder sie entfernen sich von derselben. Setzen wir voraus, der zu untersuchende Körper sei an seiner obern Fläche ganz schwach convex geschliffen, so wird beim Erwärmen eine Wanderung der Ringe nach aussen hin eintreten, wenn die zu untersuchende Substanz sich stärker ausdehnt, eine Wanderung nach innen, wenn sie sich schwächer ausdehnt als das Platin.

Denn ein bestimmter Ring entsteht dort, wo der doppelte Abstand der beiden Flächen, der obern der Substanz und der untern der Glasplatte $n \cdot \lambda$ ist, der nächstfolgende nach der Mitte dort, wo der doppelte Abstand $(n - 1)\,\lambda$ und der nächstfolgende nach aussen, wo der doppelte Abstand $(n + 1)\,\lambda$ ist. Dehnt sich nun die Substanz stärker aus als das Platin, so wird die Stelle, an welcher der doppelte Abstand $n\,\lambda$ ist, weiter nach aussen rücken müssen, da die Substanz sich der obern Glasplatte nähert, und damit rückt auch der betreffende und mit ihm alle Ringe nach aussen. Hat sich der Ring so weit nach aussen verschoben, dass er an die Stelle des nächstfolgenden gerückt ist, während an seine Stelle der vorhergehende trat, so hat sich der Abstand der beiden reflectirenden Flächen um $^1/_2\,\lambda$ vermindert. Zählt man daher die bei einer Erwärmung von $t^0$ auf $t'^0$ an einer bestimmten Marke nach aussen hin vorüber wandernden Ringe, so gibt das Produkt aus der Zahl der Ringe und der halben Wellenlänge der Natronflamme die Grösse, um welche sich die Substanz stärker ausgedehnt hat als die Platindrähte von dem Teller bis zur Spitze, auf denen die Glasplatte ruht.

Wandern die Ringe nach innen, so folgt aus derselben Ueberlegung, dass das Produkt aus der Anzahl der an einer bestimmten Marke vorübergewanderten Anzahl von Ringen und der halben Wellenlänge des gelben Lichtes gleich ist der Differenz, um welche das Platin sich stärker ausgedehnt hat als die Substanz, sie gibt uns die Grösse, um welche die untere Fläche der Glasplatte sich von der obern des Krystalles entfernt hat.

Man beobachtet also direkt den Unterschied zwischen der Ausdehnung des Platins $D_1$ und den der Substanz $D$; nennen wir den beobachteten Unterschied $D_2$, so ist

$$D = D_1 + D_2,$$

worin dann $D_2$ negativ zu setzen ist, wenn die Ringe nach innen wandern.

Zur Bestimmung der Ausdehnung der zu untersuchenden Substanz bedarf es daher zunächst der Untersuchung jener des Platins. Zu letzterer benutzte Fizeau dasselbe Verfahren, er beobachtete die Ringe, welche sich zwischen der Glasplatte und dem Teller des Platindreifusses bildeten, ohne dass ein Körper auf den Teller gelegt wurde. Durch die Ausdehnung der Drähte

zwischen Teller und Glasplatte wurde die Glasplatte allmählich von dem Teller weiter entfernt, und jedesmal wenn die Entfernung um $^1/_2\,\lambda$ zugenommen hat, tritt an die Stelle des zuerst beobachteten Ringes der nächstfolgende. Sind demnach bei einer Temperaturerhöhung von $t^0$ auf $t'^0$ an einer Marke $f_1$ Ringe vorübergegangen, so ist die Vergrösserung des Abstandes von Platte und Teller, somit die Ausdehnung der Platindrähte $^1/_2\, f_1 \cdot \lambda$.

An diesem Werthe ist indess eine kleine Correction anzubringen, da bei der Erwärmung von $t$ auf $t'$ die Luft in dem Apparate weniger dicht, somit die Wellenlänge etwas grösser wird; damit wird der Werth von $f_1$ etwas kleiner, als er der wirklichen Ausdehnung nach sein müsste. Wir erhalten diese Correction in folgender Weise; bezeichnen wir die Wellenlänge in der höhern Temperatur mit $\lambda'$, so entsteht der betrachtete Ring dort, wo die Dicke der Luftschicht

$$e = n\,\frac{\lambda'}{2},$$

an dieser selben Stelle ist gleichzeitig

$$e = (n + x)\,\frac{\lambda}{2}$$

das heisst, wenn der Abstand der Glasplatte vom Teller constant geblieben wäre und nur in Folge der Erwärmung der Luft die Ringe ihre Stelle geändert hätten, so würden von der Stelle des betrachteten Ringes $x$ Ringe nach aussen gewandert sein. Nennen wir nun die Anzahl von Ringen, welche bei ungeänderter Wellenlänge in Folge der Ausdehnung des Platins nach innen gewandert sein würden $f$, so folgt

$$f = f_1 + x,$$

denn um die Zahl Ringe, welche bei ungeänderter Dicke der Schicht in Folge der Aenderung der Wellenlänge nach aussen wandert, ist die bei Aenderung der Schichtdicke und Aenderung der Wellenlänge gewanderte Zahl kleiner als die, welche bei Aenderung der Schichtdicke ohne Aenderung der Wellenlänge gewandert sein würde.

Für $x$ ergeben die beiden Gleichungen

$$x = n\left(\frac{\lambda'}{\lambda} - 1\right).$$

Nennen wir nun den Brechungsexponenten der Luft bei der niedrigern Temperatur $\mu$, bei der höhern $\mu'$, so ist

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{\mu}{\mu'}$$

und setzen wir gleichzeitig

$$n = \frac{2e}{\lambda'},$$

so wird, wenn wir beachten, dass $\mu'\,\lambda'$ die Wellenlänge des Lichtes im leeren Raume ist, wofür wir ohne einen merklichen Fehler den gewöhnlichen Werth $\lambda$ setzen können,

$$x = \frac{2e}{\lambda}\,(\mu - \mu').$$

Die Werthe von $\mu$ und $\mu'$ berechnen wir einfach nach der Gleichung

$$\frac{\mu - 1}{d} = \text{const.}$$

wofür, wenn wir die Dichte der Luft bei $0^0$ und $760^{mm}$ Druck gleich 1 setzen, die Constante 0,000294 wird. Die Dichte der Luft bei $t^0$ ist dann, wie wir in einem der nächsten §. zeigen werden,

$$d = \frac{1}{1 + 0{,}003665 \,.\, t}.$$

Um nun aus der beobachteten Ausdehnung $\frac{1}{2} f . \lambda$ den Ausdehnungscoefficienten des Platins von der Temperatur $t$ zu $t'$ zu erhalten, haben wir die Ausdehnung nur durch $e$, die Länge der Platindrähte zu dividiren. Den mittlern Ausdehnungscoefficienten innerhalb dieses Temperaturintervalls gibt uns dann der Quotient

$$\gamma = \frac{f . \lambda}{2\, e . (t' - t)}$$

und dieser ist gleichzeitig der wahre Ausdehnungscoefficient für die Temperatur $\frac{t + t'}{2}$, wie sich unmittelbar aus unsern Ausdrücken für den mittlern und wahren Ausdehnungscoefficienten ergibt. Indem man nun bei diesen Versuchen die Anfangs- und die Endtemperatur ändert, kann man auch unmittelbar beobachten, ob und in welcher Weise sich der Ausdehnungscoefficient mit der Temperatur ändert.

Hat man so den Ausdehnungscoefficienten des Platins bestimmt, so erhält man die absolute Ausdehnung bei einem ebenso ausgeführten Versuche, wenn man eine Substanz von der Dicke $\varepsilon$ auf den Teller des Dreifusses legt, aus der Gleichung

$$D = D_1 + D_2$$
$$D = \gamma . e\, (t' - t) + \tfrac{1}{2} F . \lambda,$$

wenn $F$ die Anzahl der bei dieser Beobachtung gewanderten Ringe bedeutet und $\gamma$ und $e$, wie soeben, den mittlern Ausdehnungscoefficienten des Platins innerhalb der Temperaturen $t$ und $t'$ und den Abstand der Glasplatte vom Platinteller bedeuten. Der mittlere Ausdehnungscoefficient der Substanz ist dann

$$\alpha = \frac{D}{\varepsilon\, (t' - t)} = \frac{\gamma . e\, (t' - t) + \frac{1}{2} F \lambda}{\varepsilon\, (t' - t)}.$$

Mehrfache Beobachtungen liefern dann auch hier die etwaige Abhängigkeit des Ausdehnungscoefficienten von der Temperatur.

Ausser den bisher besprochenen Methoden sind von Dulong und Petit[1]) sowie von Matthiessen[2]) zur Bestimmung der Ausdehnung der festen Körper noch indirekte Methoden angewandt, von denen die erstere die Ausdehnung

---

1) *Dulong* und *Petit*, Annales de chim. et de phys. T. VII.

2) *Matthiessen*, Philosophical Magazin. IV. Ser. vol. XXXII. 1866. Poggend. Ann. Bd. CXXVIII und CXXX.

des Quecksilbers, letztere jene des Wassers als bekannt voraussetzt. Wir werden diese Methoden in den §§. 8 und 10 besprechen.

Aus den Beobachtungen von Dulong und Petit ergab sich schon, dass die Ausdehnung der festen Körper in höhern Temperaturen den am Quecksilberthermometer gemessenen Temperaturen nicht mehr proportional ist, dass die Ausdehnung derselben rascher wächst, ein Resultat, welches von Fizeau und Matthiessen auch auf die niedern Temperaturen ausgedehnt ist. Der mittlere Ausdehnungscoefficient $\beta$ aller festen Körper von 0 bis $t^0$ muss nach diesen Beobachtungen wiedergegeben werden durch Gleichungen von der Form

$$\beta = a + b \,.\, t$$

oder die Länge eines festen Körpers bei der Temperatur $t^0$, dessen Länge bei $0^0$ gleich $l_0$ ist, wird gegeben durch

$$l = l_0\,(1 + at + bt^2).$$

Die von Fizeau bestimmten Werthe [1]) sind in folgender Tabelle, zugleich mit den mittlern Ausdehnungscoefficienten von $0^0$ — $100^0$, also $\beta_{100} = 0{,}01\,(a + 100\,b)$ zusammengestellt.

**Tabelle der Ausdehnungscoefficienten nach Fizeau.**

| Name der Substanzen | a | b | $\beta_{100}$ |
|---|---|---|---|
| Aluminium | $2221.\,10^{-8}$ | $342.\,10^{-10}$ | $2336.\,10^{-8}$ |
| Blei | $2829.\,10^{-8}$ | $119{,}5.\,10^{-10}$ | $2948.\,10^{-8}$ |
| Eisen | $1136.\,10^{-8}$ | $92{,}5.\,10^{-10}$ | $1228.\,10^{-8}$ |
| Gussstahl, franz., gehärtet | $1162.\,10^{-8}$ | $199{,}5.\,10^{-10}$ | $1362.\,10^{-8}$ |
| „ „ , angelassen | $1052.\,10^{-8}$ | $62.\,10^{-10}$ | $1113.\,10^{-8}$ |
| „ engl., angelassen | $1034.\,10^{-8}$ | $76.\,10^{-10}$ | $1110.\,10^{-8}$ |
| Gusseisen, graues | $1006.\,10^{-8}$ | $68{,}5.\,10^{-10}$ | $1075.\,10^{-8}$ |
| Gold | $1410.\,10^{-8}$ | $41{,}5.\,10^{-10}$ | $1451.\,10^{-8}$ |
| Iridium | $669.\,10^{-8}$ | $39{,}5.\,10^{-10}$ | $708.\,10^{-8}$ |
| Kadmium, comprimirtes Pulver | $2939.\,10^{-8}$ | $163.\,10^{-10}$ | $3102.\,10^{-8}$ |
| Kobalt „ „ | $1204.\,10^{-8}$ | $40.\,10^{-10}$ | $1244.\,10^{-8}$ |
| Kupfer „ | $1596.\,10^{-8}$ | $102{,}5.\,10^{-10}$ | $1698.\,10^{-8}$ |
| Magnesium „ „ | $2421.\,10^{-8}$ | $342.\,10^{-10}$ | $2762.\,10^{-8}$ |
| Messing (71,5 Cu, 27,7 Zn, 0,3 Sn, 0,5 Pb) | $1781.\,10^{-8}$ | $98.\,10^{-10}$ | $1879.\,10^{-8}$ |
| Nickel, comprimirtes Pulver | $1251.\,10^{-8}$ | $35{,}5.\,10^{-10}$ | $1286.\,10^{-8}$ |
| Osmium | $570.\,10^{-8}$ | $109.\,10^{-10}$ | $679.\,10^{-8}$ |
| Palladium | $1124.\,10^{-8}$ | $66.\,10^{-10}$ | $1190.\,10^{-8}$ |
| Platin | $868.\,10^{-8}$ | $39.\,10^{-10}$ | $907.\,10^{-8}$ |
| Platin mit 0,1 Iridium | $854.\,10^{-8}$ | $38.\,10^{-10}$ | $892.\,10^{-8}$ |
| Rhodium | $818.\,10^{-8}$ | $40{,}5.\,10^{-10}$ | $858.\,10^{-8}$ |
| Ruthenium | $851.\,10^{-8}$ | $140{,}5.\,10^{-10}$ | $991.\,10^{-8}$ |
| Selen, geschmolzen | $3234.\,10^{-8}$ | $557.\,10^{-10}$ | $3791.\,10^{-8}$ |
| Silber | $1862.\,10^{-8}$ | $73{,}5.\,10^{-10}$ | $1935.\,10^{-8}$ |
| Silicium, geschmolzen | $696.\,10^{-8}$ | $85.\,10^{-10}$ | $781.\,10^{-8}$ |
| Tellur | $1445.\,10^{-8}$ | $287{,}5.\,10^{-10}$ | $1732.\,10^{-8}$ |
| Thallium | $2565.\,10^{-8}$ | $570{,}5.\,10^{-10}$ | $3135.\,10^{-8}$ |
| Zink, comprimirtes Pulver | $2969.\,10^{-8}$ | $-63{,}5.\,10^{-10}$ | $2905.\,10^{-8}$ |
| Zinn, „ „ | $2094.\,10^{-8}$ | $175{,}5.\,10^{-10}$ | $2270.\,10^{-8}$ |
| Indium | $2475.\,10^{-8}$ | $2119.\,10^{-10}$ | $4594.\,10^{-8}$ |
| Spiegelglas von St. Gobain | $714.\,10^{-8}$ | $79.\,10^{-10}$ | $793.\,10^{-8}$ |
| Diamant | $60{,}4.\,10^{-8}$ | $72.\,10^{-10}$ | $132.\,10^{-8}$ |
| Kupferoxydul | $9.\,10^{-8}$ | $105.\,10^{-10}$ | $114.\,10^{-8}$ |

1) *Fizeau*, Comptes Rendus LXVIII. p. 1125. Poggend. Ann. Bd. CXXXVIII.

Nach den auf Seite 28 entwickelten Ausdrücken sind für die beiden letzten Substanzen die wahren Ausdehnungscoefficienten bei $t^0$

für Diamant $\gamma = 0{,}000000604 + 0{,}0000000144\ t$,
für Kupferoxydul $\gamma = 0{,}000000090 + 0{,}0000000210\ t$;

mit sinkender Temperatur nehmen somit diese beiden Ausdehnungscoefficienten sehr rasch ab. Sinkt die Temperatur unter $0^0$, so haben wir $t$ negativ zu setzen, und es folgt dann, dass für den Diamant bei $t^0 = 41{,}^09$ der Werth von $\gamma = 0$ wird und dass unterhalb dieser Temperatur der Werth von $\gamma$ sogar negativ wird. Für das Kupferoxydul tritt dieses sogar schon bei — $4^0{,}3$ ein.

Es ergibt sich daraus ein sehr eigenthümliches Verhalten dieser beiden Körper; dieselben ziehen sich bei wachsender Abkühlung nur bis zu den Temperaturen — $41,{}^09$ resp. — 4,3 zusammen und unterhalb dieser Temperatur dehnen sie sich bei wachsender Abkühlung aus. Würden diese Körper zunächst einer niedrigen Temperatur ausgesetzt, etwa einer Temperatur von — $80^0$, so würden sie bei dem Erwärmen sich zunächst zusammenziehen, sie würden dichter werden und das Maximum der Dichte bei etwa — $42^0$ resp. — $4,{}^03$ erreichen, und erst dann, wenn die Temperatur über diese steigt, dehnen die Körper sich mit steigender Temperatur aus. Ein ähnliches Verhalten werden wir noch mehrfach finden, und das Maximum der Dichte, also die Ausdehnung, wenn die Temperatur von dem betreffenden Punkte sowohl steigt als fällt, wirklich beobachten.

Matthiessen hat seine Versuche über eine grosse Zahl von Metallen ausgedehnt; die von ihm erhaltenen Werthe der Coefficienten $a$ und $b$ der Gleichung für die lineare Ausdehnung

$$l = l_0\,(1 + at + bt^2)$$

gibt folgende Zusammenstellung:

| Metall | a | b | $\beta_{100}$ |
|---|---|---|---|
| Kadmium | 0,00002693 | 0,000000466 | 0,00003159 |
| Zink | 0,00002741 | 0,000000234 | 0,00002975 |
| Blei | 0,00002726 | 0,000000074 | 0,00002800 |
| Zinn | 0,00002033 | 0,000000263 | 0,00002296 |
| Silber | 0,00001809 | 0,000000135 | 0,00001941 |
| Kupfer | 0,00001481 | 0,000000185 | 0,00001666 |
| Gold | 0,00001358 | 0,000000112 | 0,00001470 |
| Wismuth | 0,00001167 | 0,000000149 | 0,00001316 |
| Palladium | 0,00001011 | 0,000000093 | 0,00001104 |
| Antimon | 0,00000923 | 0,000000132 | 0,00001055 |
| Platin | 0,00000851 | 0,000000035 | 0,00000886 |

Wie man sieht, stimmt der Werth, welchen Matthiessen für Platin erhält, fast genau mit dem von Fizeau erhaltenen überein, für die übrigen Metalle findet er im allgemeinen eine etwas grössere Veränderlichkeit des Aus-

dehnungscoefficienten. Die Werthe $\beta_{100}$ stimmen im allgemeinen recht gut mit den von Fizeau erhaltenen überein.

In Bezug auf die Thermometrie schliesst sich hieran die Bemerkung, dass die Temperaturen, welche mit einem aus festen Körpern construirten Thermometer, das nach demselben Principe graduirt ist wie das Quecksilberthermometer, beobachtet werden, nicht mehr mit den am Quecksilberthermometer beobachteten vergleichbar sind. Denn jene Graduirung stützt sich auf die gleichmässige Ausdehnung; da nun die Ausdehnung mit der Temperatur zu nimmt, so folgt, dass Thermometer, aus festen Körpern hergestellt, zwischen dem Gefrierpunkte und Siedepunkte niedrigere, unterhalb des Gefrierpunktes aber und oberhalb des Siedepunktes höhere Temperaturen anzeigen als die Quecksilberthermometer. In der That, ist $\beta$ der Ausdehnungscoefficient eines festen Körpers für 1°, so würde ein aus demselben hergestelltes Thermometer die Temperaturen $t$ angeben, welche man aus der Formel erhält

$$l_t = l\,(1 + \beta\, t),$$

also

$$t = \frac{l_t - l}{\beta\,.\,l},$$

während die nach dem Quecksilberthermometer angegebenen Temperaturen aus der Ausdehnung des festen Körpers nach der Gleichung

$$l_{t'} = l\,(1 + at' + bt'^2 \ldots)$$

sich ergeben. Wir würden also durch die Ausdehnung des festen Körpers die von dem Quecksilberthermometer angegebene Temperatur nicht erhalten, sondern die Grösse

$$t' + \frac{b}{a}\,t'^2 = \frac{l_t - l}{\beta\,.\,l}$$

schon als die Temperatur $t$ bezeichnen. Dass aus letzterm Ausdrucke berechnete $t'$ ist offenbar ein ganz anderes als das aus ersterem berechnete $t$. Dass der Gang der Temperatur, wenn wir sie aus der Ausdehnung eines festen Körpers ableiten unter Voraussetzung gleichförmiger Ausdehnung der oben angegebene sein muss, ergibt sich daraus, dass die Punkte 0° und 100° allen Thermometern gemeinsam sind. Da nun die Ausdehnung mit steigender Temperatur immer stärker wird, so folgt z. B. dass die Ausdehnung des festen Körpers die Hälfte von der Ausdehnung zwischen 0 und 100° erst bei einer Temperatur ist, welche das Quecksilberthermometer höher als 50° zeigt, dass aber das Anderthalbfache, Doppelte dieser Ausdehnung viel früher erreicht ist als bei Temperaturen, die das Quecksilberthermometer mit 150°, 200° bezeichnet. So bedeuten z. B. nach den Zahlen von Matthiessen in Graden des Quecksilberthermometers die an den festen Körpern unter Voraussetzung gleichförmiger Ausdehnung abgeleiteten Temperaturen:

| | 0 | 50 | 100 | 150 | 200 |
|---|---|---|---|---|---|
| bei Kadmium | 0 | 53,27 | 100 | 141,4 | 179,1 |
| „ Silber | 0 | 51,7 | 100 | 145,3 | 188,2 |
| „ Palladium | 0 | 52,1 | 100 | 144,6 | 186,3 |
| „ Platin | 0 | 51,0 | 100 | 146,8 | 192,8 |

Wie man sieht sind die Unterschiede sehr beträchtlich.

Wenn demnach die Ausdehnung der festen Körper durchaus nicht der am Quecksilberthermometer abgelesenen Temperatur proportional ist, so kann man doch in den meisten Fällen, bei denen man die Ausdehnung der festen Körper in Betracht zu ziehen hat, von dieser Veränderung des Ausdehnungscoefficienten absehen, und den mittlern Ausdehnungscoefficienten zwischen 0 und 100, also den Werth

$$\beta = \frac{\alpha}{100}$$

zur Rechnung benutzen. Wir lassen deshalb in nachstehender Tabelle eine Zusammenstellung der Werthe $\alpha$ nach den hauptsächlichsten Messungen folgen.

**Tabelle der Ausdehnungscoefficienten $\alpha$ der festen Körper von 0°—100°.**

| Name der Substanz | Coefficient $\alpha$ | | Name der Substanz | Coefficient $\alpha$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Nach Lavoisier und La Place[1]). | | | |
| Engl. Flintglas | 0,00081166 | $^1/_{1243}$ | Gold von der Pariser Münze nicht ausgegl. | 0,00155155 | $^1/_{645}$ |
| Franz. Glas mit Blei | 0,00087199 | $^1/_{1147}$ | Gold ausgeglüht | 0,00151361 | $^1/_{661}$ |
| Spiegelglas von St. Gobain | 0,00089089 | $^1/_{1122}$ | Kupfer | 0,00171733 | $^1/_{582}$ |
| Glasröhren ohne Blei | 0,00089694 | $^1/_{1115}$ | Messing | 0,00187821 | $^1/_{532}$ |
| Nicht gehärteter Stahl | 0,00107915 | $^1/_{927}$ | Cupellen-Silber | 0,00190974 | $^1/_{523}$ |
| Gehärteter Stahl, gelber, angelassen bei 65° | 0,00123956 | $^1/_{807}$ | Silber von d. Pariser Probe | 0,00190868 | $^1/_{524}$ |
| Weiches Eisen geschmiedet | 0,00122045 | $^1/_{819}$ | Malacca-Zinn | 0,00193765 | $^1/_{516}$ |
| Weicher Eisendraht | 0,00123504 | $^1/_{812}$ | Englisches Zinn | 0,00217298 | $^1/_{462}$ |
| Fein Gold | 0,00146606 | $^1/_{682}$ | Blei | 0,00284836 | $^1/_{351}$ |
| | | | Platin n. Borda | 0,00085655 | $^1/_{1167}$ |
| | | Nach Roy. | | | |
| Glas in Röhren | 0,00077550 | $^1/_{1289}$ | Stahl | 0,00114450 | $^1/_{871}$ |
| Glas in Stäben | 0,00080833 | $^1/_{1237}$ | Messing aus Hamburg | 0,00185550 | $^1/_{539}$ |
| Gusseisen | 0,00111000 | $^1/_{901}$ | Messing, englisches | 0,00189296 | $^1/_{528}$ |

1) Diese und die folgenden Zahlen nach der Zusammenstellung von *Gilbert*, Gilbert's Annal. Bd. LVIII.

| Name der Substanz | Coefficient $\alpha$ | | Name der Substanz | Coefficient $\alpha$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | **Nach Troughton.** | | | |
| Silber | 0,0020826 | $^1/_{480}$ | Stahl | 0,0011899 | $^1/_{840}$ |
| Kupfer | 0,0019188 | $^1/_{521}$ | Platin | 0,0009918 | $^1/_{1008}$ |
| Eisendraht | 0,0014401 | $^1/_{694}$ | Palladium (Wollaston) | 0,0010000 | $^1/_{1000}$ |
| | | **Nach Dulong und Petit [1]).** | | | |
| Platin 0° — 100 | 0,0008841 | $^1/_{1131}$ | Glas 0 — 100 | 0,0008613 | $^1/_{1161}$ |
| 0° — 300 | 0,0026954 | $^1/_{371}$ | 0 — 200 | 0,0018115 | $^1/_{552}$ |
| Kupfer 0° — 100 | 0,0018115 | $^1/_{552}$ | 0 — 300 | 0,0029761 | $^1/_{336}$ |
| 0° — 300 | 0,0055555 | $^1/_{180}$ | Eisen 0 — 100 | 0,0011820 | $^1/_{846}$ |
| | | | 0 — 300 | 0,0043103 | $^1/_{232}$ |
| | | **Verschiedene Glassorten nach Regnault [2]).** | | | |
| Weisses Glas. Röhre | 0,0008826 | $^1/_{1133}$ | Schwed. Glas. Kugel 34 mm Durchm. | 0,0008136 | $^1/_{1229}$ |
| do. Kugel von 46mm Durchmesser | 0,0008640 | $^1/_{1157}$ | do. Kugel von 32mm Durchm. | 0,0008036 | $^1/_{1244}$ |
| do. Kugel von 33mm Durchmesser | 0,0008346 | $^1/_{1198}$ | Franz. Glas. Röhre, schwer schmelzbar. | 0,0007140 | $^1/_{1401}$ |
| Grünes Glas. Röhre | 0,0007663 | $^1/_{1303}$ | do. Kugel von 32mm Durchm. | 0,0007473 | $^1/_{1338}$ |
| do. Kugel von 36mm Durchmesser | 0,0007106 | $^1/_{1407}$ | Krystallglas. Röhre | 0,0007006 | $^1/_{1427}$ |
| Schwed. Glas. Röhre | 0,0007876 | $^1/_{1269}$ | do. Kugel von 39mm Durchm. | 0,0007766 | $^1/_{1287}$ |

Die Temperaturangaben in vorliegender Tabelle sind alle nach dem gewöhnlichen Quecksilberthermometer; die Coefficienten geben, ausser bei Dulong und Petit, die linearen Ausdehnungen bei einer Temperaturerhöhung von 0 — 100°. Um die von uns früher mit $\beta$ bezeichnete Grösse zu erhalten, den Ausdehnungscoefficienten für die Temperaturerhöhung von 1°, sind die angeführten Zahlen mit 100 zu dividiren; um die cubischen Ausdehnungscoefficienten zu erhalten, mit 3 zu multipliciren.

Bei den von Dulong und Petit bestimmten Zahlen haben die ersten bei jeder der vier Substanzen dieselbe Bedeutung, die folgenden geben die lineare Ausdehnung in Bruchtheilen der ursprünglichen Länge bei einer Temperaturerhöhung bis zu 200 resp. 300°. Da sie grösser sind als das Doppelte resp. Dreifache der ersten Zahl, so beweisen sie die mit der Temperatur zunehmende Ausdehnung der betreffenden Substanzen.

---

1) *Dulong* und *Petit*, Annales de chim. et de phys. T. VII.
2) *Regnault*, Annales de chim. et de phys. III. Sér. T. IV. Poggend. Ann. LV.

Die von Regnault angegebenen Zahlen beweisen, dass verschiedene Glassorten sich etwas verschieden ausdehnen, ja dass selbst die Form der untersuchten Gläser von Einfluss ist; es ergibt sich daraus, dass man bei genauern Versuchen stets den Ausdehnungscoefficienten der gebrauchten Apparate selbt zu untersuchen hat.

Ausser den erwähnten Metallen hat Matthiessen[1]) auch eine Anzahl Legirungen derselben auf ihre Ausdehnungen untersucht und gefunden, dass die Ausdehnungscoefficienten sehr nahe gleich dem Mittel der für die einzelnen Metalle gültigen Coefficienten sind. Das heisst, ist $V$ das Volumen einer Legirung von $v_1$ Volumen des einen, $v_2$ Volumen des andern Metalls, und sind $\beta$, $\beta_1$, $\beta_2$ die mittlern Ausdehnungscoefficienten der Legirung resp. der einzelnen Metalle zwischen 0 und 100°, so ist

$$V(1 + \beta t) = v_1 (1 + \beta_1 t) + v_2 (1 + \beta_2 t).$$

Die hiernach berechneten Volumina weichen von den beobachteten nur so wenig ab, dass man die Abweichungen als Folgen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler ansehen kann.

Dieser Satz schliesst den andern ein, dass bei 0°

$$V = v_1 + v_2,$$

dass das Volumen einer Legirung gleich ist dem Volumen der Bestandtheile, dass also bei der Legirung weder eine Contraction noch eine Dilatation eintritt; ein Satz, der ebenfalls durch viele Erfahrungen bestätigt ist.

## §. 6.

**Ausdehnung der Krystalle.** Wir haben in dem vorigen §. die cubische Ausdehnung der Körper aus der linearen berechnet, indem wir annahmen, dass die Ausdehnung nach allen Richtungen des Raumes gleich wäre, ein Würfel also immer ein Würfel bliebe. Dies gilt jedoch, wie Mitscherlich[2]) zuerst gezeigt hat, allgemein nur für nicht krystallinische Körper und von Krystallen nur für die zum regulären System gehörigen Krystalle; für die übrigen Krystalle ist die Ausdehnung nach verschiedenen Richtungen verschieden.

Die Methode, welche Mitscherlich zunächst anwandte, um das Verhältniss der Ausdehnungen nach den verschiedenen Richtungen zu bestimmen, ergab sich aus einer Beobachtung, durch welche er überhaupt auf diese Erscheinung aufmerksam wurde. Er fand, dass die Winkel, welche die Krystallflächen von nicht zum regulären System gehörigen Krystallen mit einander bilden, verschieden waren je nach der Temperatur des Krystalles. Um zu zeigen, wie hieraus eine verschiedene Ausdehnung der Krystalle nach verschiedenen Richtungen folgt und wie dies Verhältniss der Ausdehnungen berechnet werden

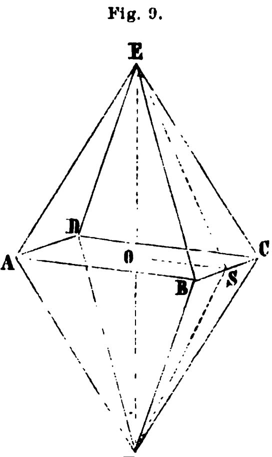




1) *Matthiessen*, Poggend. Ann. Bd. CXXX.
2) *Mitscherlich*, Poggend. Ann. Bd. I.

kann, sei $ABCDEF$ der Umriss eines zum quadratischen Systeme gehörigen Octaeders. Denken wir uns von den Spitzen $E$ und $F$ die Senkrechten $ES$ und $FS$ auf die Kante $BC$ gezogen, so ist bekanntlich der Winkel $ESF$ derjenige, welchen die beiden Flächen $EBC$ und $FBC$ mit einander bilden. Da die Axe $EF$ senkrecht ist zur Basis $ABCD$, so erhalten wir durch die Verbindung des Punktes $O$ mit $S$ ein rechtwinkliges Dreieck, in welchem der Winkel $OSE$ gleich der Hälfte des Winkels $ESF$ ist, also gleich der Hälfte des Winkels, den die Flächen $BEC$ und $BFC$ mit einander bilden. Nennen wir den letzteren Winkel $\varphi$, so ist

Fig. 9.




$$\frac{OE}{OS} = \text{tang } {}^1/_2\, \varphi.$$

Diese Tangente des halben Winkels, welchen die beiden Flächen mit einander bilden, ist somit gleich dem Quotienten aus den beiden Längen $EO$ und $OS$. Dehnt sich nun der Krystall aus, und zwar $OE$ in einem andern Verhältniss als $OS$, so wird damit der Winkel $\varphi$ ein anderer, dehnt sich $OE$ stärker aus, so wird derselbe stumpfer, dehnt sich $OE$ schwächer aus, spitzer. Geht $OE$ über in $OE\,(1 + \alpha)$ und $OS$ in $OS\,(1 + \beta)$, so wird wieder

$$\frac{OE\,(1 + \alpha)}{OS\,(1 + \beta)} = \text{tang } {}^1/_2\, \varphi',$$

und man sieht, wie man aus diesen beiden Gleichungen, wenn die Winkel $\varphi$ und $\varphi'$ gemessen sind, bestimmen kann, um wie viel sich $OE$ mehr oder weniger ausgedehnt hat als $OS$.

Die Messungen, welche Mitscherlich an einem Kalkspathrhomboeder anstellte, ergaben z. B., dass die scheinbare Ausdehnung in der Richtung der Hauptaxe gleich 0,00342 für eine Temperaturdifferenz von 0° bis 100° war, das heisst, wenn bei 0°

$$\frac{OE}{OS} = a,$$

dass dann bei 100°

$$\frac{OE}{OS} = 1{,}00342 \,.\, a$$

war.

Die allgemeinen Resultate, welche Mitscherlich aus diesen Versuchen ableitete, sind folgende:

1) Die optisch einaxigen Krystalle, die zum quadratischen und hexagonalen System gehören, dehnen sich in der Richtung der krystallographischen oder optischen Hauptaxe stärker oder schwächer aus als in der Richtung der Nebenaxen. In allen zur Hauptaxe senkrechten Richtungen, also in der der Nebenaxen, ist die Ausdehnung dieselbe.

2) Die optisch zweiaxigen oder krystallographisch mit drei ungleichen Axen versehenen Krystalle dehnen sich nach allen drei Richtungen verschieden aus.

Um die absolute Ausdehnung der Krystalle zu bestimmen, untersuchte Mitscherlich in Gemeinschaft mit Dulong dann die cubische Ausdehnung derselben nach der Methode von Dulong und Petit[1]). Wie man mit Hülfe der cubischen Ausdehnung die linearen Ausdehnungen nach den einzelnen Richtungen erhalten kann, zeigt folgende Ueberlegung. Denken wir uns einen Würfel aus einem Krystalle, z. B. einem Kalkspath, hergestellt, dessen eine Kante parallel der Hauptaxe ist; die Länge der Kanten sei bei $0^0$ gleich $a$, somit das Volumen des Würfels $a^3$. Wird nun der Würfel bis $100^0$ erwärmt, so wird die der Hauptaxe parallele Kante die Länge annehmen $a\ (1 + \alpha)$, die den Nebenaxen parallelen werden $a\ (1 + \beta)$, die zur Hauptaxe senkrechte Basis des Würfels also $a\ (1 + 2\beta)$, somit das Volumen

$$v_{100} = a^3\ (1 + \alpha)\ (1 + 2\beta).$$

Die Beobachtung der Volumvergrösserung ergibt nun, um wie viel das Volumen des Würfels überhaupt grösser geworden ist

$$v_{100} = v_0\ (1 + m) = a^3\ (1 + m).$$

Die Beobachtung der relativen Ausdehnung hat dann ergeben

$$\frac{1 + \alpha}{1 + \beta} = \frac{tang\ {}^1/_2\ \varphi'}{tang\ {}^1/_2\ \varphi'}$$

somit

$$a^3\ (1 + m) = a^3 \cdot \frac{tang\ {}^1/_2\ \varphi'}{tang\ {}^1/_2\ \varphi}\ (1 + \beta)\ (1 + 2\beta),$$

woraus sich unmittelbar $\beta$ ergibt.

Für den Kalkspath fand Mitscherlich, dass das Volum eines Krystalles bei der Erwärmung zur Siedetemperatur sich um 0,00196 vergrösserte, während

$$\frac{1 + \alpha}{1 + \beta} = 1{,}00342$$

war. Daraus ergibt sich

$$1{,}00196 = 1{,}00342\ (1 + 3\beta)$$
$$\beta = -\ 0{,}000487.$$

In der Richtung der Nebenaxen tritt also durch das Erwärmen nicht eine Ausdehnung, sondern eine Verkürzung ein, und zwar bei der Temperatur $100^0$ im Verhältniss

$$1 : 1 - 0{,}000487.$$

Für die Ausdehnung in der Richtung der Hauptaxe ergibt sich daraus

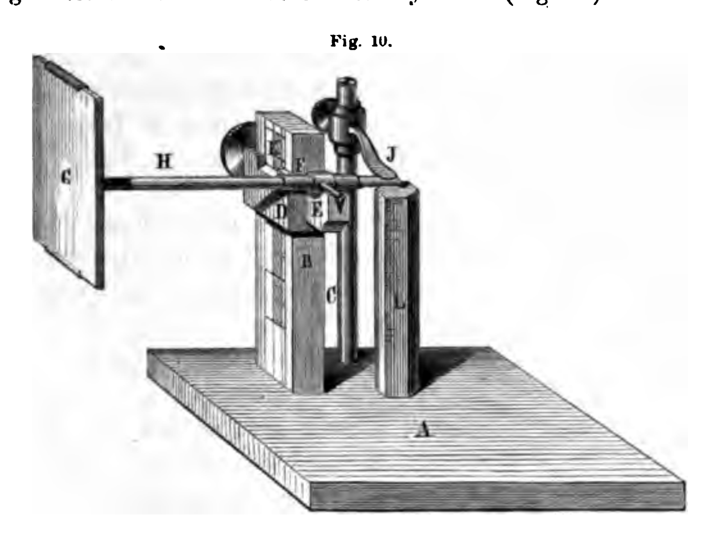
$$\alpha = 0{,}00293.$$

Durch direkte Messung der Ausdehnung mit dem Sphärometer und Vergleichung mit der Ausdehnung des Glases erhielt dann Mitscherlich sehr nahe dieselben Resultate.

1) *Mitscherlich*, Poggend. Ann. Bd. X und XLI.

Später hat Pfaff[1]) die Ausdehnung einer grossen Zahl von Krystallen direkt gemessen. Der zu untersuchende Krystall *L* (Fig. 10) wurde mit einer

Fig. 10.




ebenen Fläche auf eine starke, vollkommen ebene eiserne Platte *A* gestellt. In der Nähe befand sich eine eiserne Säule *B*, welche einen Glasstab *H* trug, der um eine horizontale Axe bei *E* drehbar war. Das eine Ende des Stäbchens war mit einer schwachen Feder *J* gegen das obere Ende des Krystalles gedrückt. Wenn nun der Krystall sich ausdehnte, hob sich das hintere Ende des Glasstäbchens, das vordere senkte sich. Um den Winkel zu erhalten, um welchen sich der Stab drehte, war an dem vorderen Ende des Stabes ein Spiegel angebracht *G*, dessen Ebene senkrecht war zum Glasstabe *H*. Die Drehung wurde dann nach der Poggendorff'schen Methode durch ein Fernrohr beobachtet, an dem eine Skala befestigt war. (Man sehe §. 10 des zweiten Theiles.) Aus der beobachteten Drehung konnte dann die Ausdehnung des Krystalles in der bestimmten Richtung berechnet werden.

Die Resultate von Mitscherlich fand Pfaff bestätigt, er fand, dass die Krystalle sich im allgemeinen sehr stark ausdehnen, einzelne stärker als Metalle, dass in einzelnen Fällen nach einer Richtung eine Contraction eintritt (ausser beim Kalkspath noch beim Beryll in der Richtung der Nebenaxe und von den Krystallen mit drei ungleichen Axen beim Adular und Diopsid). Ferner fand er, dass ohne Ausnahme bei den Krystallen mit ungleichen Axen die Ausdehnung in der Richtung derselben verschieden ist, dass sich aber in Bezug darauf keine allgemeine Beziehung mit den krystallographischen und optischen Eigenschaften erkennen lässt, als dass die optisch einaxigen Krystalle auch thermisch einaxig sind, d. h. sie dehnen sich in der Richtung der Hauptaxe anders aus als in derjenigen der Nebenaxen. So dehnen sich z. B. die

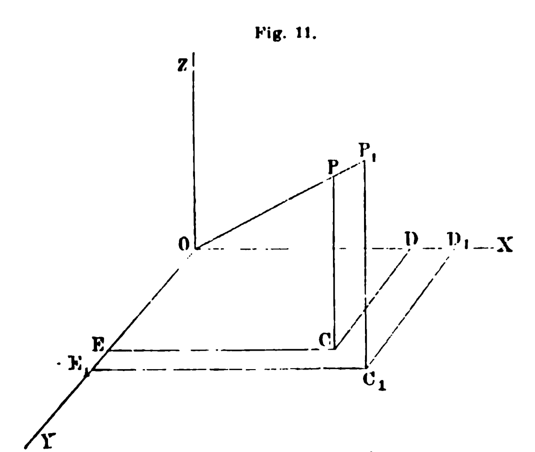
1) *Pfaff*, Poggend. Ann Bd. CIV und CVII.

optisch negativen einaxigen Krystalle in der Richtung der Hauptaxe bald stärker, bald schwächer aus als in derjenigen der Nebenaxen. Nur bei den Krystallen des hexagonalen Systems fand sich, dass alle optisch positiven Krystalle in der Richtung der Hauptaxe eine schwächere, alle optisch negativen eine stärkere Ausdehnung haben als in der Richtung der Nebenaxe.

Eine wesentliche Erweiterung unserer Kenntniss in Betreff der Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme verdanken wir den ausgedehnten Untersuchungen Fizeaus [1]).

Fizeau schloss zunächst schon aus den von Mitscherlich und Pfaff erhaltenen Resultaten, dass die Krystalle sich in Bezug auf die Ausdehnung durch die Wärme ganz ebenso verhalten wie in Bezug auf die Lichterscheinungen, das heisst dass es drei Ausdehnungaxen gibt, wie es drei Elasticitätsaxen gibt, und dass man ebenso, wie man die Elasticität nach irgend einer Richtung durch eine Elasticitätsfläche darstellen kann, welche durch die Werthe ihrer Axen ganz vollständig bestimmt ist, dass man ebenso die Ausdehnung nach irgend einer Richtung bestimmen kann, wenn man die drei Hauptausdehnungen kennt. Seien, um das zu zeigen, die Richtungen $X$, $Y$, $Z$ (Fig. 11) die Richtungen der drei Ausdehnungsaxen, und seien parallel denselben die Ausdehnungscoefficienten für $1^0$ $\beta_1$, $\beta_2$, $\beta_3$, und sei $OP$ die Längeneinheit in einer Richtung, welche mit den Axen die Winkel $\delta_1$, $\delta_2$, $\delta_3$ bildet. In Folge der Temperaturerhöhung um $1^0$ gehe die Längeneinheit $OP$ über in $OP_1 = 1 + D$.

Fig. 11.




Projiciren wir $OP$ auf die drei Axen, so ist

$$OD = \cos\delta_1,\ OE = CD = \cos\delta_2,\ PC = \cos\delta_3.$$

Setzt sich nun in der That die Ausdehnung von $OP$ zu $OP_1$ aus den drei Hauptausdehnungen zusammen, so sind die Projectionen von $OP_1$

$$O\,D_1 = \cos\delta_1\,(1 + \beta_1)$$
$$O\,E_1 = C_1\,D_1 = \cos\delta_2\,(1 + \beta_2)$$
$$P_1\,C_1 = \cos\delta_3\,(1 + \beta_3).$$

Nach einem bekannten Satze aus der analytischen Geometrie des Raumes

1) *Fizeau*, Comptes Rendus T. LVIII. p. 923. Poggend. Ann. Bd. CXXIII. Comptes Rendus. LX. p. 1161. Poggend. Ann. Bd. CXXVI; besonders Comptes Rendus T. LXII. p. 1101 und 1133. Poggend. Ann. Bd. CXXVIII und Comptes Rendus T. LXVI. p. 1005 und 1072. Poggend. Ann. Bd. CXXXV.

ist die Länge irgend einer Linie gleich der Summe ihrer Projectionen auf die drei zu einander senkrechten Axen jede multiplicirt mit dem Cosinus des Winkels, welchen die betrachtete Linie mit der betreffenden Axe bildet; oder es ist

$$OP = OD \,.\, \cos\delta_1 + CD \,.\, \cos\delta_2 + PC \,.\, \cos\delta_3;$$

somit ist auch

$$OP_1 = 1 + D = \cos^2\delta_1\,(1+\beta_1) + \cos^2\delta_2\,(1+\beta_2) + \cos^2\delta_3\,(1+\beta_3)$$

und da

$$\cos^2\delta_1 + \cos^2\delta_2 + \cos^2\delta_3 = 1,$$

$$D = \beta_1 \,.\, \cos^2\delta_1 + \beta_2\cos^2\delta_2 + \beta_3 \,.\, \cos^2\delta_3 \ldots (1)$$

Um die Ausdehnung nach irgend einer Richtung zu bestimmen, hat man nur die Summe der drei Ausdehnungen parallel den Axen jede multiplicirt mit dem Quadrate des Cosinus des Winkels, welchen die betrachtete Richtung mit der entsprechenden Axe bildet, zu nehmen.

Die Gleichung (1) lässt eine bemerkenswerthe Folgerung zu, welche die Voraussetzung, dass die Ausdehnung der Krystalle sich aus den drei Hauptausdehnungen zusammensetzt, leicht experimentell zu prüfen gestattet. Geben wir nämlich der Länge $OP$ eine solche Richtung, dass $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \delta$, so folgt aus der Relation

$$\cos^2\delta_1 + \cos^2\delta_2 + \cos^2\delta_3 = 1$$

$$\cos^2\delta = {}^1/_3,\ \cos\delta = \sqrt{{}^1/_3} = \cos 54^0\,44'$$

und weiter

$$D_m = {}^1/_3\,(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3).$$

Man kann diesen Satz in doppelter Weise prüfen, einmal indem man jede der drei Hauptausdehnungen misst und dann die Ausdehnung nach einer Richtung, welche mit den Axen den Winkel von $54^0\,44'$ bildet, oder indem man nur die cubische Ausdehnung des Krystalles beobachtet, und diese mit der Ausdehnung in der angegebenen Richtung vergleicht. Denn die cubische Ausdehnung des Krystalles ist einfach gleich der Summe der drei Hauptausdehnungen; es muss also die Ausdehnung in der gegen die drei Axen gleich geneigten Richtung gleich einem Drittel der cubischen Ausdehnung sein.

Um die cubische Ausdehnung zu erhalten, bedarf es nur der Beobachtung der linearen Ausdehnung nach irgend drei zu einander senkrechten Richtungen. Denn bilden drei solche Richtungen mit den Axen die Winkel $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$, resp. $\chi_1, \chi_2, \chi_3$, resp. $\psi_1, \psi_2, \psi_3$, und sind die Ausdehnungen nach diesen Richtungen $D_1, D_2, D_3$, so ist

$$D_1 = \beta_1\cos^2\varphi_1 + \beta_2\cos^2\varphi_2 + \beta_3 \,.\, \cos^2\varphi_3$$
$$D_2 = \beta_1\cos^2\chi_1 + \beta_2\cos^2\chi_2 + \beta_3 \,.\, \cos^2\chi_3$$
$$D_3 = \beta_1\cos^2\psi_1 + \beta_3\cos^2\psi_2 + \beta_3 \,.\, \cos^2\psi_3.$$

Die Summation dieser drei Gleichungen gibt

$$D_1 + D_2 + D_3 = \beta_1\,(\cos^2\varphi_1 + \cos^2\chi_1 + \cos^2\psi_1) + \beta_2\,(\cos^2\varphi_2 + \cos^2\chi_2 + \cos^2\psi_2) + \beta_3\,(\cos^2\varphi_3 + \cos^2\chi_3 + \cos^2\psi_3).$$

Die mit gleichen Indices versehenen Winkel sind nun solche, welche je eine Axe mit drei zu einander senkrechten Richtungen bildet; die Quadratsumme ihrer Cosinus ist somit gleich 1, und

$$D_1 + D_2 + D_3 = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3,$$

oder die cubische Ausdehnung eines Krystalles ist gleich der Summe der Ausdehnungen nach drei zu einander senkrechten Richtungen, wie im übrigen auch diese Richtungen im Krystall gelegen sind.

Zur Prüfung dieser Theorie und zur Bestimmung der Richtung der Axen hat dann Fizeau eine grosse Zahl von Krystallen der verschiedenen Systeme untersucht.

Nach Analogie des optischen Verhaltens und nach den Versuchen von Mitscherlich und Pfaff ergibt sich, dass für Krystalle des regulären Systems

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta_3$$

und somit auch

$$D = \beta$$

ist. Die Versuche bestätigen diesen Schluss, wie unter andern folgende Zahlen zeigen. An einem Flussspathkrystalle fand sich

senkrecht zu einer Würfelfläche . . . . . . . . $\beta = 0{,}00001910$
" " " Octaederfläche . . . . . . . $\beta = 0{,}00001911$
" " " Fläche, welche um 5° gegen
die Würfelfl. geneigt war . . . . . . . . . $\beta = 0{,}00001915$.

Bei einem Bleiglanzkrystalle

senkrecht zu der Würfelfläche . . . . . . . . . $\beta = 0{,}00002014$
" " einer künstl. Octaederfl. . . . . . $\beta = 0{,}00002014$.

Bei Schwefelkies

senkrecht zu einer Würfelfläche . . . . . . . . $\beta = 0{,}00000907$
" " " beliebigen Fl. . . . . . . . $\beta = 0{,}00000908$.

Für das quadratische und hexagonale System, welche optisch einaxig sind, ist nach den früheren Versuchen von Mitscherlich und Pfaff schon gezeigt, dass sie sich nach der Richtung der Hauptaxe anders ausdehnen als zu einer gegen die Hauptaxe senkrechten Richtung. Für diese würde demnach $\beta_2 = \beta_3$, und demnach die allgemeine Gleichung der Ausdehnung

$$D = \beta_1 \cos^2 \delta_1 + \beta_2 (\cos^2 \delta_2 + \cos^2 \delta_3)$$

und da

$$\cos^2 \delta_2 + \cos^2 \delta_3 = 1 - \cos^2 \delta_1 = \sin^2 \delta_1,$$

$$D = \beta_1 \cos^2 \delta_1 + \beta_2 \sin^2 \delta_2.$$

Die cubische Ausdehnung ist in diesem Falle

$$\beta_1 + 2\,\beta_2$$

und für eine Richtung, welche mit der Hauptachse den Winkel 54° 44′ bildet, für welchen

$$\cos \delta = \sqrt{1/3}, \sin \delta = \sqrt{2/3}$$

muss

$$D_m = \frac{\beta_1 + 2\,\beta_2}{3}$$

sein. Fizeau liess unter Voraussetzung, dass die Axen der Ausdehnung mit den krystallographischen Axen zusammenfielen, aus einer Reihe von solchen Krystallen Platten schleifen, deren Normalen gegen die Axe die nach der Theorie geforderte Neigung hatten, und maass direkt die Werthe $D_m$. Andererseits wurden an denselben Krystallen die Werthe $\beta_1$ und $\beta_2$ gemessen. Die gefundenen Werthe zeigt folgende Zusammenstellung

Zirkon

$\beta_1 = 0{,}0000443$ $\quad D_m \begin{cases} \text{berechnet } 0{,}0000303 \\ \text{beobachtet } 0{,}0000304 \end{cases}$
$\beta_2 = 0{,}0000233$

Smaragd

$\beta_1 = -\,0{,}00000106$ $\quad D_m \begin{cases} \text{berechnet } 0{,}00000056 \\ \text{beobachtet } 0{,}00000057 \end{cases}$
$\beta_2 = 0{,}00000137$

Kalkspath

$\beta_1 = 0{,}00002621$ $\quad D_m \begin{cases} \text{berechnet } 0{,}00000514 \\ \text{beobachtet } 0{,}00000507 \end{cases}$
$\beta_2 = -\,0{,}00000540$

Quarz

$\beta_1 = 0{,}00000781$ $\quad D_m \begin{cases} \text{berechnet } 0{,}00001206 \\ \text{beobachtet } 0{,}00001206. \end{cases}$
$\beta_2 = 0{,}00001419$

Bei einem Wismuthkrystall wurde $\beta_1$ und $\beta_2$ beobachtet und ausserdem $D$ in einer Richtung, welche mit der Axe einen Winkel von $56^0\ 24'$ bildet. Es fand sich

$\beta_1 = 0{,}00001621$ $\quad D_m \begin{cases} \text{berechnet } 0{,}00001334 \\ \text{beobachtet } 0{,}00001338. \end{cases}$
$\beta_2 = 0{,}00001208$

Beide Krystallsysteme sind demnach in der That auch in Bezug auf die Ausdehnung durch die Wärme einaxig, die Hauptausdehnungsaxe fällt mit der krystallographischen Hauptaxe zusammen, in den zu ihr senkrechten Richtungen ist die Ausdehnung eine andere, aber überall dieselbe.

Das rhombische System hat krystallographisch drei verschiedene zu einander senkrechte Axen, und optisch drei mit den Krystallaxen zusammenfallende Elasticitätsaxen; es ist deshalb von vornherein wahrscheinlich, dass auch in Bezug auf die Ausdehnung durch die Wärme diese Krystalle dreiaxig sind, und da die Axen des Krystalles zugleich Axen der Symmetrie sind, dass die Ausdehnungsaxen mit den krystallographischen Axen zusammenfallen. Es muss deshalb bei diesen Krystallen für eine Richtung, welche mit den Axen Winkel von $54^0\ 44'$ bildet,

$$D_m = \frac{\beta_1 + \beta_2 + \beta_3}{3}$$

sein. In der That erhielt Fizeau folgende Werthe, von denen $\beta_1$ sich auf die

erste, $\beta_2$ auf die zweite Mittellinie der optischen Axen, $\beta_3$ auf die mittlere Elasticitätsaxe bezieht:

1) Für Arragonit (gerades rhombisches Prisma)

$$\beta_1 = 0{,}00003460 \qquad \beta_2 = 0{,}00001719 \qquad \beta_3 = 0{,}00001016$$

$$D_m \begin{cases} \text{berechnet } 0{,}00002065 \\ \text{beobachtet } 0{,}00002031. \end{cases}$$

2) Topas (gerades rhombisches Prisma)

$$\beta_1 = 0{,}00000592 \qquad \beta_2 = 0{,}00000484 \qquad \beta_3 = 0{,}00000414$$

$$D_m \begin{cases} \text{berechnet } 0{,}00000497 \\ \text{beobachtet } 0{,}00000497. \end{cases}$$

Für die beiden übrigen nicht auf rechtwinklige Axen zu beziehenden Krystallsysteme, das klinorhombische und klinorhomboidische lag zunächst die Vermuthung nahe, dass die Richtung der Ausdehnungsaxen auch dort mit der der optischen Elasticitätsaxen zusammenfalle. Wie wir im zweiten Bande §. 87 sahen, ist im klinorhombischen System die Axe der Symmetrie, welche senkrecht ist zur Ebene der beiden andern, stets eine Elasticitätsaxe; für diese Axe fand dann Fizeau, dass sie auch eine Ausdehnungsaxe sei, denn in einer durch diese Axe gelegten Ebene fand er für zwei gegen die Axe geneigten Richtungen die Ausdehnung gleich. Die Versuche wurden an Gypskrystallen angestellt, welche senkrecht zu dieser Axe oder parallel der Symmetrieebene vollkommen spaltbar sind, und es wurde die Ausdehnung in zwei Richtungen bestimmt, welche mit der Normale der Hauptspaltungsebene einen Winkel von $54^0\ 44'$ bildeten und in einer und derselben durch die Normale gelegten Ebene lagen. Die beiden gefundenen Werthe sind 0,00001945 und 0,00001938, zwei Werthe, welche als durchaus gleich zu betrachten sind.

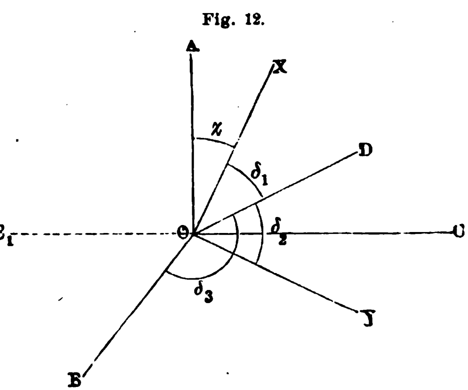
Um nun zu untersuchen, ob auch die andern Ausdehnungsaxen mit den beiden andern Elasticitätsaxen zusammenfallen, wurde aus einem Feldspathkrystall ein Würfel geschnitten, dessen eine Kante $A$ parallel der ersten Mittellinie, dessen zweite Kante $B$ parallel der Axe der Symmetrie, also parallel der als Ausdehnungsaxe erkannten Richtung, und dessen dritte Kante $C$ senkrecht zur Ebene der beiden angegebenen Richtungen war. An den Würfel wurden dann zwei octaedrische Abstumpfungsflächen angeschliffen, welche die an einer Kante liegenden Ecken abstumpften; die zu diesen Flächen normalen Richtungen, welche mit den Kanten des Würfels gleiche Winkel von $54^0\ 44'$ bilden, müssen dann die mittlere Ausdehnung zeigen. Die den fünf angegebenen Richtungen entsprechenden Ausdehnungen waren folgende:

$$A = 0{,}00001695 \qquad B = -\ 0{,}00000163 \qquad C = -\ 0{,}00000036$$
$$D = -\ 0{,}00000826 \qquad E = -\ 0{,}00000170,$$

Werthe, welche bei der grossen Verschiedenheit von $D$ und $E$ zeigen, dass die Richtungen $A$ und $C$, also die erste optische Mittellinie oder auch die beiden andern Elasticitätsaxen nicht Ausdehnungsaxen sind. Man kann indess aus vier der angegebenen Werthe $A$, $B$, $C$ und $D$ die Lage der Aus-

dehnungsaxen und die Ausdehnungscoefficienten parallel denselben bestimmen. Seien zu dem Ende Fig. 12 $OA$, $OB$, $OC$ die drei Würfelkanten $A$, $B$, $C$ und $OD$ die Richtung senkrecht zur Octaederfläche. Da $OB$ eine Ausdehnungsaxe ist, so müssen die beiden andern in der Ebene $AOC$ liegen, sei $OX$ die eine derselben, welche den Winkel $\chi$ mit der Richtung $OA$ bilde. Nennen wir $\beta_1$ die Ausdehnung parallel $OX$ und $\beta_2$ jene senkrecht zu dieser Richtung, aber in der Ebene $OAC$, so haben wir zunächst

Fig. 12.




$$A = \beta_1 \cos^2 \chi + \beta_2 \sin^2 \chi \ldots (a)$$
$$C = \beta_1 \sin^2 \chi + \beta_2 \cos^2 \chi \ldots (b).$$

Nennen wir nun die Winkel, welche $OD$ mit den drei Axen bildet $\delta_1$, $\delta_2$, $\delta_3$, so haben wir ferner

$$D = \beta_1 \cos^2 \delta_1 + \beta_2 \cos^2 \delta_2 + \mathrm{B} \,.\, \cos^2 \delta_3,$$

da die Richtung $B$ jene einer Axe ist. Da nun ferner die Richtung $OD$ so gewählt ist, dass sie mit den drei Richtungen $A$, $B$, $C$ gleiche Winkel von 54° 44′ bildet, so ist

$$\cos \delta_3 = \sqrt{1/3}.$$

Um die Winkel $\delta_1$ und $\delta_2$, welche $OD$ mit den beiden andern Ausdehnungsaxen bildet, zu bestimmen, wenden wir den bekannten Satz der analytischen Geometrie des Raumes an, nach welchem der Winkel $\delta$, welchen zwei beliebige Richtungen im Raume mit einander bilden, mit Hülfe der Winkel $\varrho$, $\sigma$, $\tau$, resp. $\varrho_1$, $\sigma_1$, $\tau_1$, welche jede dieser Richtungen mit drei zu einander senkrechten Richtungen des Raumes bildet, gegeben ist durch die Gleichung

$$\cos \delta = \cos \varrho \,.\, \cos \varrho_1 + \cos \sigma \,.\, \cos \sigma_1 + \cos \tau \,.\, \cos \tau_1.$$

Die Richtung $OD$ bildet nun mit den drei Richtungen $OA$, $OB$, $OC$ die Winkel $\varrho = \sigma = \tau = 54^0\ 45'$; die Richtung $OX$ bildet mit $OA$ den Winkel $\chi$, mit $OC$ den Winkel $90 - \chi$, mit $OB$ den Winkel $90^0$, demnach ist

$$\cos \delta_1 = \sqrt{1/3} \,.\, \cos \chi + \sqrt{1/3} \sin \chi.$$

Um $\delta_2 = DOY$ zu bestimmen, haben wir $AOY = \varrho_1 = 90 + \chi$, $COY = \sigma_1 = \chi$ und schliesslich wieder $BOY = \tau_1 = 90^0$. Demnach ist

$$\cos \delta_2 = \sqrt{1/3} \cos \chi - \sqrt{1/3} \sin \chi$$

und setzen wir diese Werthe in die Gleichung für $D$

$$D = \frac{\beta_1 + \beta_2 + B}{3} + {}^2/_3 \sin \chi \cos \chi \,(\beta_1 - \beta_2).$$

Aus den Gleichungen ($a$) und ($b$) folgt nun

$$A + C = \beta_1 + \beta_2$$

$$\beta_1 - \beta_2 = \frac{A - C}{\cos^2 \chi - \sin^2 \chi} = \frac{A - C}{\cos 2\chi}.$$

Damit wird

$$3\,D - (A + B + C) = \sin 2\,\chi \cdot \frac{A - C}{\cos 2\chi}$$

oder

$$\operatorname{tang} 2\chi = \frac{3\,D - (A + B + C)}{A - C}.$$

Damit ist der Winkel $\chi$, der stets kleiner als 90° sein muss, eindeutig gegeben. Für die Ausdehnungen parallel den beiden Axen erhalten wir dann

$$\beta_1 = {}^1/_2 \left(A + C - \frac{A - C}{\cos 2\chi}\right)$$

$$\beta_2 = A + C - \beta_1.$$

Will man die Rechnung anstatt mit der beobachteten Ausdehnung $D$ mit jener $E$ durchführen, so hat man, wie aus der Lage von $E$ in dem andern Octanten $OABC_1$ folgt, in den Gleichungen $A$ und $C$ mit einander zu vertauschen.

Berechnet man nach diesen Gleichungen die Lage der Ausdehnungsaxe im Feldspath, so findet man, wenn man einmal mit dem beobachteten $D$, das zweite Mal mit $E$ rechnet, die beiden Werthe

$$\chi = 14^0\,40' \quad \chi = 14^0\,50'$$

zwei Werthe, welche fast identisch sind. Weiter ergibt sich

$$\beta_1 = -\,0{,}00000165$$

$$\beta_2 = \phantom{-}\,0{,}00001824.$$

Der Werth von $\chi$ zeigt, dass die Lage der Ausdehnungsaxe in dem untersuchten Feldspath — und ähnlich ist es bei allen von Fizeau untersuchten klinorhombischen Krystallen — durchaus nicht in einfacher Weise zu den krystallographisch ausgezeichneten Richtungen orientirt werden kann. Wir begnügen uns deshalb damit, die von Fizeau für verschiedene Krystalle erhaltenen Werthe von $\chi$, $B$, $\beta_1$, $\beta_2$ mitzutheilen, wobei ein positives Vorzeichen von $\chi$ bedeutet, dass die Axe von der Mittellinie aus gegen den spitzen Winkel der krystallographischen in der Symmetrieebene liegenden Axen gerechnet ist. Die Ausdehnungscoefficienten sind die wahren bei 40°; die Zahlen sind in Einheiten der 8. Decimale gegeben, also mit $10^{-8}$ zu multipliciren.

| Name der Krystalle | $\chi$ | $B$ | $\beta_1$ | $\beta_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Feldspath vom Gotthard | — 7° 19′ | — 200,39 | — 148 | 1907 |
| Epidot | 34° 18′ | 913,26 | 334 | 1086 |
| Augit | — 37° 16′ | 1385,60 | 791 | 272 |
| Azurit von Chessy | — 29° 3′ | 1258,93 | 2081 | — 98 |
| Gyps von Montmartre | 15° 2′ | 4163,40 | 157 | 2933 |

Die von Mitscherlich zuerst beim Kalkspath beobachtete Thatsache, dass ein Krystall sich beim Erwärmen in einer Richtung zusammenziehen kann, kommt nach diesen Versuchen von Fizeau bei Krystallen nicht selten vor; ebenso findet Fizeau unter den einaxigen Krystallen einen, der ein Maximum der Dichte hat, es ist der Smaragd. Für diesen ergibt sich aus den vorhin angegebenen Zahlen als kubischer Ausdehnungscoefficient bei 40°

$$\beta_1 + 2\,\beta_2 = 0{,}00000168$$

und für jeden Grad steigender Temperatur wächst derselbe um 0,000000038, so dass also der Ausdehnungscoefficient bei irgend einer Temperatur $t$ ist

$$\beta = 0{,}000000168 + 0{,}000000038\,t;$$

daraus folgt, dass derselbe bei — 4°,2 gleich Null und unterhalb dieser Temperatur negativ ist, oder beim Abkühlen zieht sich dieser Krystall nur bis zur Temperatur — 4°,2 zusammen, unterhalb dieser Temperatur bewirkt eine weitere Abkühlung eine Ausdehnung des Krystalles.

Das was Diamant, Kupferoxydul, Smaragd in niedern Temperaturen thun, thut das Jodsilber auch in höhern, es dehnt sich mit steigender Temperatur nicht aus, sondern zieht sich zusammen, wie Fizeau an Krystallen von Jodsilber, geschmolzenem und zu einem Cylinder zusammengestampftem Jodsilber gezeigt hat [1]).

Für ein geschmolzenes Stück Jodsilber, aus welchem ein Cylinder von etwa 13$^{mm}$ Länge geschnitten war, fand Fizeau den linearen Ausdehnungscoefficienten sowohl senkrecht als parallel der Cylinderaxe bei der Temperatur $t^0$

$$\beta = -\,(0{,}00000083 + 0{,}000000014\,t),$$

also eine mit steigender Temperatur zunehmende Contraction.

An einem gut ausgebildeten Krystall, der zeigte, dass Jodsilber dem hexagonalen System angehört, fand sich parallel der Axe

$$\beta_1 = -\,(0{,}000002256 + 0{,}0000000427\,t),$$

senkrecht zur Axe

$$\beta_2 = 0{,}000000105 + 0{,}0000000138\,t,$$

so dass also auch hier in der einen Richtung eine Ausdehnung, in der andern eine Zusammenziehung stattfindet. Aus den letztern Beobachtungen folgt

$$\beta = \frac{\beta_1 + 2\,\beta_2}{3} = -\,(0{,}000000682 + 0{,}00000000503\,t).$$

Für 40° ergibt sich daraus $\beta = -\,0{,}000000891$; eine direkte Beobachtung in der Richtung der mittlern linearen Ausdehnung ergab

$$\beta = -\,0{,}00000093.$$

1) *Fizeau*, Comptes Rendus. T. LXIV. p. 314 und 771. Poggend. Annal. Bd. CXXXII.

Für gefälltes und dann zu einem Cylinder zusammengestampftes Jodsilber endlich erhielt Fizeau den Werth

$$\beta = -(0{,}00000073 + 0{,}000000016\,t),$$

also einen dem zuerst gefundenen fast genau gleichen Werth.

Die aus den Beobachtungen berechnete Gleichung für die Ausdehnung des Jodsilbers zeigt, dass auch bei ihm von einer bestimmten Temperatur an eine Umkehrung der Ausdehnung eintritt; von der Temperatur — 60° an zieht das Jodsilber bei der Abkühlung sich zusammen und dehnt sich bei Erwärmung aus, so dass bei — 60° das Jodsilber ein Minimum von Dichtigkeit hat.

## §. 7.

**Ausdehnung des Quecksilbers.** Da die Flüssigkeiten keine selbständige Gestalt haben, sondern nur ein selbständiges Volumen, so kann bei den Flüssigkeiten eine lineare Ausdehnung nicht vorkommen, sondern nur eine cubische; auch die Verlängerung einer Flüssigkeitssäule wird wegen der vollkommen freien Beweglichkeit der Flüssigkeitstheilchen durch den cubischen Ausdehnungscoefficienten bestimmt.

Zur Bestimmung der Ausdehnung der Flüssigkeiten kann man einen doppelten Weg einschlagen; entweder beobachtet man die scheinbare Volumänderung in Gefässen, deren Ausdehnungscoefficient bekannt ist, und berechnet dann aus der scheinbaren Volumänderung und dem bekannten Ausdehnungscoefficienten des Gefässes die Ausdehnung der Flüssigkeit, oder man wendet ein Verfahren an, welches die Ausdehnung der Flüssigkeiten unabhängig von derjenigen der Gefässe erkennen lässt. Beide Wege sind zur Bestimmung der Ausdehnung des Quecksilbers eingeschlagen.

Zur Bestimmung der Ausdehnung auf dem ersten Wege kann man zwei verschiedene Methoden anwenden; bei der ersten bestimmt man das Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit, welche ein bestimmtes Gefäss bei verschiedenen Temperaturen enthält. Für das Quecksilber kann man sehr gut ein Gewichtsthermometer anwenden und gerade so verfahren, wie wir es dort beschrieben haben. Man füllt das Gefäss des Gewichtsthermometers mit Quecksilber bei 0° und bestimmt sein Gewicht; dann erwärmt man es bis zu $t^0$ und wägt es wieder, nachdem man das durch die Ausdehnung des Quecksilbers ausgeflossene Quecksilber fortgenommen hat. Bei andern Flüssigkeiten, besonders solchen, die leichter verdampfen, wendet man am besten kleine Gläschen mit capillarem Halse an, sogenannte Pyknometer, bei denen der Hals oben beträchtlich erweitert ist, so dass er mit einem eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen werden kann. Der Hals ist an einer Stelle mit einer Marke versehen, und man sorgt dafür, dass die Flüssigkeit in allen Temperaturen, für welche man das Gewicht bestimmen will, genau bis zur Marke reicht. Zu dem Ende tupft man die Flüssigkeit, welche bei der Ausdehnung

über die Marke aufsteigt, mit Fliesspapier weg. Es ist selbstverständlich, dass man dafür zu sorgen hat, dass bei dem Abtupfen die Temperatur des ganzen Gefässes genau die gewünschte ist; man erreicht das, indem man das Pyknometer während des Abtupfens bis nahe an die Marke in das Wasserbad eingetaucht lässt, in welchem man dasselbe bis zur Temperatur $t$ erwärmt hat. Aus den bei den verschiedenen Temperaturen vorgenommenen Wägungen erhält man den Ausdehnungscoefficienten der Flüssigkeit in folgender Weise.

Sei $v_0$ das Volumen des Gefässes und der Flüssigkeit bei der Temperatur $0^0$ und $\beta$ der mittlere lineare Ausdehnungscoefficient des Gefässes bis $t^0$, dann ist das Volumen des Gefässes bei $t^0$

$$v_0 (1 + 3 \beta t).$$

Ist nun $\alpha_t$ der Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeit von $0^0$ bis $t^0$, so wird bei derselben Temperatur das Volumen der bei $0^0$ in dem Gefässe vorhandenen Flüssigkeit

$$v_0 (1 + \alpha_t).$$

War das Gewicht der bei $0^0$ in dem Gefässe vorhandenen Flüssigkeit $P$, das Gewicht der bei $t^0$ darin noch vorhandenen gleich $P'$, so ist

$$\frac{v_0 (1 + \alpha_t)}{v_0 (1 + 3 \beta t)} = \frac{P}{P'};$$

denn das Gewicht $P$ gibt uns das Gewicht der ganzen Flüssigkeitsmenge, welches mit der Temperatur sich nicht ändert, und $P'$ gibt uns das Gewicht derjenigen Flüssigkeit, welche bei $t^0$ das Gefäss, also den Raum $v_0 (1 + 3 \beta t)$ anfüllt, also eines dem Gefässvolumen genau gleichen Flüssigkeitsvolumens. Diese beiden Volumina verhalten sich direkt wie ihre Gewichte. Jene Gleichung nach $\alpha_t$ aufgelöst gibt uns dann die Ausdehnung der Flüssigkeit von $0^0$ bis $t$

$$\alpha_t = \frac{P}{P'} (1 + 3 \beta t) - 1.$$

Dehnen sich die Flüssigkeiten der am Quecksilberthermometer gemessenen Temperatur proportional aus, so genügt zur Bestimmung ihrer Ausdehnung eine Beobachtung, und es ist nur zur sicherern Bestimmung derselben eine grössere Zahl von Beobachtungen erforderlich. Ist das nicht der Fall, so muss man in einer Reihe verschiedener Temperaturen beobachten. Man kann die Ausdehnungscoefficienten $\alpha_t$ dann jedenfalls durch eine Reihe

$$\alpha_t = a t + b t^2 + c t^3 + \cdots$$

darstellen, und man bedarf dann mindestens so vieler Beobachtungen, als man Coefficienten dieser Reihe bestimmen will.

Man kann nach dieser Methode auch die Ausdehnungscoefficienten der Gefässe selbst mit bestimmen. Wie wir §. 5 sahen, können wir die mittleren Ausdehnungscoefficienten der festen Körper darstellen durch die Form

$$\beta = m + n t.$$

Indem man nun zwei Beobachtungen mehr anstellt als die zur Bestimmung der Coefficienten von $\alpha_t$ erforderlichen, erhält man so viel Gleichungen

als Unbekannte, und kann sämmtliche bestimmen. Eine grössere Genauigkeit erhält man natürlich, indem man die doppelte oder dreifache Zahl von Beobachtungen anstellt und dieselben alle zur Berechnung der Constanten in den Gleichungen für $\alpha_t$ und $\beta$ benutzt.

Das beschriebene Verfahren zur Bestimmung der Ausdehnung der Flüssigkeiten ist zwar der äussersten Genauigkeit fähig, jedoch etwas umständlich, da man für jede einzelne Beobachtung eine Reihe von Operationen vornehmen muss. Sehr viel bequemer ist die Beobachtung der scheinbaren Ausdehnung in thermometerartig eingerichteten Gefässen, sogenannten Dilatometern. Es ist dazu nur nöthig, dass die an dem Gefässe angebrachte Capillarröhre genau kalibrirt ist, und dass man weiss, wie sich das Volumen des zwischen je zwei Theilstrichen eingeschlossenen Theiles der Röhre zu dem Volumen des Gefässes verhält.

Am bequemsten stellt man solche Dilatometer aus zwei Stücken her, der kalibrirten Röhre und dem Gefässe; die Röhre wird dann unten mit einer schwach konisch zugeschliffenen Verdickung versehen und mit dieser in den Hals des Gefässes luftdicht eingeschliffen. Will man die Dilatometer aus einem Stücke herstellen, so kalibrirt man zunächst die Röhre, die mit einer willkürlichen Theilung versehen ist, und bläst dann an dieselbe eine Kugel an. Das Kalibriren geschieht dann durch Verschieben eines Quecksilberfadens in ähnlicher Weise, wie es §. 2 angegeben ist. Hat man so den Rauminhalt der Röhre, bezogen etwa auf den zwischen den Theilstrichen 0 und 1 gelegenen Rauminhalt, bestimmt, so erhält man das Verhältniss des in der Röhre vorhandenen Raumes zu dem Volumen des Gefässes durch mehrfache Wägungen. Man füllt zunächst das Dilatometer bis nahe zum Ende der Röhre mit Quecksilber; stehe das Quecksilber dann am Theilstriche $n$, und sei das Gewicht des Quecksilbers $P$; man entleert dann das Gefäss bis zum Theilstriche $n_1$, das Gewicht sei dann $P_1$. Nennen wir nun $V$ das Volumen des Gefässes bis zum Nullpunkte der Theilung, $v$ das Volumen zwischen zwei Theilstrichen, von dem wir voraussetzen wollen, es habe sich beim Kalibriren überall gleich gefunden, und nennen wir schliesslich $s$ das specifische Gewicht des Quecksilbers, so ist

$$(V + n\,v)\,s = P;\quad (V + n_1\,v)\,s = P_1,$$

und daraus

$$v = \frac{P - P_1}{(n - n_1)\,s},\quad V = \frac{n\,P_1 - n_1\,P}{(n - n_1)\,.\,s}$$

oder

$$v = \frac{P - P_1}{n\,P_1 - n_1\,P}\,.\,V.$$

Letzterer Ausdruck gibt uns das Volumen zwischen je zwei Theilstrichen der Röhre bezogen auf das Volumen des Gefässes als Einheit.

Um nun aus der scheinbaren Ausdehnung der Flüssigkeit die wahre zu erhalten, wird der Apparat bei der Temperatur des schmelzenden Eises bis

zum Nullpunkte der Theilung, oder bis zu irgend einem andern Punkte derselben mit der betreffenden Flüssigkeit angefüllt, und dann das Volumen beobachtet, welches dieselbe in dem bis zur Temperatur $t$ erwärmten Gefässe einnimmt. Die scheinbare Ausdehnung der Flüssigkeiten ist jene Volumvergrösserung, welche sie in dem Gefässe zeigt, wenn man absieht von der Ausdehnung des Gefässes. Reicht daher die Flüssigkeit in der Röhre des Dilatometers bei der Temperatur $t$ bis zum Theilstrich $n$, und ist $V_t$ resp. $v_t$ das Volumen des Gefässes resp. einer Abtheilung der Röhre bei der Temperatur $t$, so ist die scheinbare Ausdehnung der Flüssigkeit, wenn sie anfänglich bis zum Nullpunkte der Theilung reichte, $n \,.\, v_t$, demnach der scheinbare Ausdehnungscoefficient $\varDelta_t$

$$\varDelta_t = \frac{n \,.\, v_t}{V_t} = n \frac{v}{V}.$$

Das wahre Volumen der Flüssigkeit bei dieser Temperatur ist dann

$$V_t + n v_t = V_t (1 + \varDelta_t).$$

Ist nun der Ausdehnungscoefficient des Glases von 0 bis $t^0$ gleich $\beta_t$, so ist das Volumen des Gefässes $V_t$ bei der Temperatur $t$

$$V_t = V_0 (1 + \beta_t),$$

somit das Volumen der Flüssigkeit

$$V_t + n v_t = V_0 (1 + 3 \beta_t)(1 + \varDelta_t).$$

Ist nun wieder $\alpha_t$ der Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeit von 0 bis $t$, so ist das Volumen derselben bei der Temperatur $t$ ebenfalls gegeben durch die Gleichung

$$V_t + n v_t = V_0 (1 + \alpha_t),$$

somit ist

$$V_0 (1 + \alpha_t) = V_0 (1 + 3 \beta_t)(1 + \varDelta_t)$$
$$\alpha_t = 3 \beta_t + \varDelta_t + 3 \beta_t \varDelta_t.$$

Kennt man die Ausdehnung des Gefässes, so liefert uns jede einzelne Beobachtung den Ausdehnungscoefficienten der Flüssigkeit zwischen zwei bestimmten Temperaturen, die hinreichende Anzahl von Beobachtungen gestattet uns dann den Ausdehnungscoefficienten der Flüssigkeiten von 0 bis $t$ in seiner Abhängigkeit von der Temperatur durch die Gleichung

$$\alpha_t = a t + b t^2 + c t^3 \ldots$$

oder auch den mittlern Ausdehnungscoefficienten für 1° Temperaturerhöhung

$$\frac{\alpha_t}{t} = \alpha = a + b t + c t^2$$

und den wahren Ausdehnungscoefficienten bei $t^0$

$$\gamma = a + 2 b t + 3 c t^2$$

zu bestimmen.

Da die Ausdehnung verschiedener Gläser oder auch verschiedener Gefässe desselben Glases verschieden sein kann, so muss man die der Dilatometer direkt bestimmen; es geschieht das gerade wie bei der vorhin angegebenen Methode, indem man mit einer Flüssigkeit so viel Beobachtungen anstellt, dass man nicht nur die Coefficienten $a$, $b$, $c$, sondern auch die den Werth von $\beta_t$ bestimmenden Coefficienten daraus ableiten kann.

In der Gleichung

$$\alpha_t = 3\,\beta_t + \varDelta_t + 3\,\beta_t\,\varDelta_t$$

kann in den meisten Fällen das dritte Glied vernachlässigt werden, da es erst in Decimalstellen von Einfluss ist, welche ohnedem, durch die unvermeidlichen Beobachtungsfehler beeinflusst, nicht mehr sicher sind.

Die ältern Beobachtungen über die Ausdehnung des Quecksilbers, wie die von Cavendish, Lavoisier und La Place, Hällström und andern [1]) sind nach diesen dilatometrischen Methoden ausgeführt worden. Da bei diesen Beobachtungen angenommen wurde, dass die Ausdehnung der festen Körper den am Quecksilberthermometer beobachteten Temperaturen proportional sei, so musste auch jene des Quecksilbers der am Quecksilberthermometer durch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers gemessenen Temperatur proportional gesetzt werden. Der Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers wurde demnach constant gesetzt; die angeführten Beobachter geben für den Werth desselben von 0° bis 100° Zahlen zwischen $^1/_{53}$ und $^1/_{55}$.

Die Ableitung der Ausdehnung des Quecksilbers aus den beschriebenen Methoden hat das Unbequeme, dass man gleichzeitig mit derselben die Ausdehnung der Gefässe zu bestimmen hat, wodurch in den Rechnungen eine grosse Anzahl von Unbekannten erscheint, welche sämmtlich von den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern in gleicher Weise beeinflusst werden. Sehr viel vortheilhafter ist daher für die Bestimmung der Ausdehnung des Quecksilbers der zweite der vorhin angegebenen Wege, die Messung derselben unabhängig von der Ausdehnung irgend eines andern Körpers.

Das Verfahren bei dieser Methode gründet sich auf den Satz der Hydrostatik, dass in communicirenden Röhren zwei Flüssigkeitssäulen sich das Gleichgewicht halten, wenn ihre Höhen sich umgekehrt verhalten, wie die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten. Wenn man nun das Quecksilber in eine heberförmig gebogene Glasröhre einschliesst, den einen Schenkel des Rohres immer auf der Temperatur 0° erhält, den andern aber bis auf die Temperatur $t$ erwärmt, so werden die Höhen der sich im Gleichgewicht haltenden Quecksilbersäulen $h_0$ und $h_t$ sich umgekehrt verhalten, wie die Dichtigkeiten des Quecksilbers bei 0° und bei der Temperatur $t$, oder

$$h_0 : h_t = d_t : d_0 .$$

Sei nun $v_0$ das Volumen einer gegebenen Quecksilbermenge bei der

1) Man sehe die Abhandlung von *Dulong* und *Petit,* Annales de chim. et de phys. T. VII. p. 125.

Temperatur $0^0$ und $v_t$ das Volumen derselben bei der Temperatur $t^0$, so ist ebenfalls

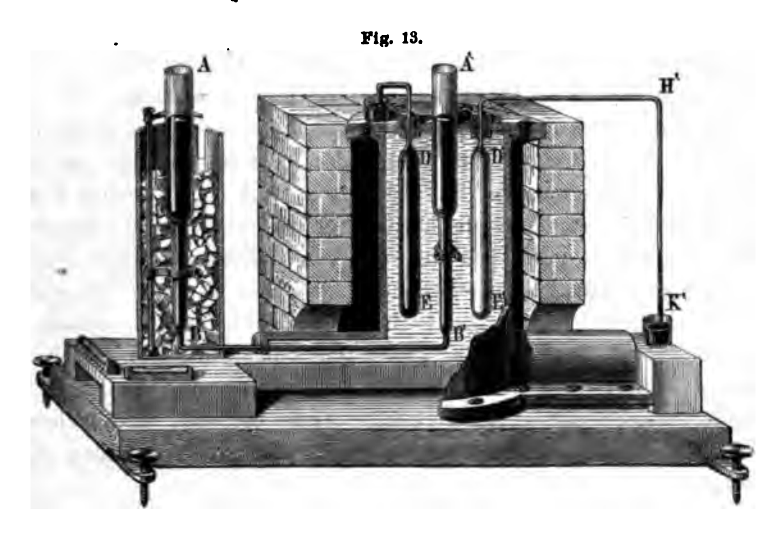
$$v_0 : v_t = d_t : d_0 = h_0 : h_t$$

oder

$$\alpha_t = \frac{v_t - v_0}{v_0} = \frac{h_t - h_0}{h_0};$$

somit ist der Ausdehnungscoefficient des Quelksilbers gleich dem Quotienten aus der Höhendifferenz der beiden Quecksilbersäulen und der Höhe der Quecksilbersäule von der Temperatur $0^0$.

Fig. 13.




Die Ersten, welche diesen Weg zur Bestimmung der Ausdehnung des Quecksilbers einschlugen, waren Dulong und Petit [1]). Ihr Apparat (Fig. 13) bestand in den communicirenden Röhren $AB\,B'A'$, deren verticale Theile ungefähr $0^m,55$ lang waren, und durch ein sehr enges Rohr mit einander in Verbindung standen. Der eine der verticalen Arme, $AB$, war von einem Blechcylinder umhüllt, welcher während der Versuche stets mit gestossenem Eise gefüllt gehalten wurde; der andere Arm $A'B'$ war in der Axe eines Kupfercylinders befestigt, welcher während der Versuche mit Oel gefüllt war. Dieser Theil des Apparates befand sich in einem Ofen, der dazu diente, die Temperatur des Oeles zu ändern. Die Cylinder mit den communicirenden Röhren waren auf einer eisernen Schiene befestigt, welche mit Hülfe der darauf angebrachten Libellen durch Stellschrauben vollkommen horizontal gestellt werden konnte.

Der horizontale Theil $BB'$ war fast ein capillares Rohr, während die verticalen Theile weiter, und oben, wo man das Niveau des Quecksilbers

1) *Dulong* und *Petit*, Annales de chim. et de phys. T. VII. Schweigger's Journal XXV.

beobachtete, fast zwei Centimeter weit waren. Dadurch war der Einfluss der Capillarität auf die Stellung des Quecksilbers in den Röhren vermieden, und andererseits konnte man als die Höhen der sich das Gleichgewicht haltenden Quecksilbersäulen den Abstand der Menisken in den verticalen Röhren von der Axe des engen horizontalen Rohres nehmen.

Zu den Versuchen wurde dann das Oel durch Feuerung im Ofen erhitzt, und man trug Sorge, dass während des Erhitzens das Quecksilber in dem Schenkel $A'B'$ sich nicht über den Deckel des Kupfercylinders erhob. Erst wenn eine Messung gemacht werden sollte, wurde in den Schenkel $A'B'$ so viel vorher erhitztes Quecksilber mit einer Pipette nachgefüllt, dass die Kuppe des Quecksilbers eben aus dem Deckel hervorsah. Um den Stand des Quecksilbers in dem auf $0^0$ erkalteten Rohre beobachten zu können, war an dem obern Theile des Blechcylinders, welcher dasselbe umgab, eine kleine Klappe angebracht. Dieselbe wurde zum Zweck der Ablesung geöffnet und an der dem Beobachter zugewandten Seite des Rohres $AB$ ein wenig Eis fortgenommen, damit man den Gipfel der Quecksilbersäule deutlich sehen konnte.

Die Ablesungen geschahen mit dem von Dulong und Petit gerade zu diesem Zwecke construirten Kathetometer, welches direkt $0^{mm},05$ abzulesen gestattete. Man visirte mit dem Fernrohr des Kathetometers zunächst den Gipfel der heissen, dann den der kalten Quecksilbersäule und erhielt so die Differenz $h_t - h_0$, dann wurde das Fernrohr auf die Axe der engen Röhre eingestellt, welche die beiden verticalen Arme verband, und welche zum Theil frei lag; die Differenz der beiden letzten Beobachtungen gab die Höhe $h_0$.

Die grösste Vorsicht wurde auf die Bestimmung der Temperatur verwendet; wenn eine Beobachtung gemacht werden sollte, wurde der Ofen geschlossen, so dass kein Luftzug mehr zum Feuer kam; die Temperatur stieg dann anfangs noch sehr langsam, wurde dann eine Zeit lang constant und fing dann an ebenso langsam zu sinken. Die Zeit, während welcher sie constant und am höchsten war, wurde zu den Messungen benutzt. Die Temperatur wurde bestimmt mit einem Gewichtsthermometer $DE$ und mit einem Luftthermometer $D'E'H'K'$. Dasselbe war etwas anders eingerichtet als das früher beschriebene, wir werden es demnächst genauer kennen lernen; die Volumänderung der Luft wurde direkt aus dem Steigen und Fallen der Quecksilbersäule in der Röhre $H'K'$ bestimmt, und dann mit Hülfe des bekannten Ausdehnungscoefficienten des Gefässes und der Luft die Temperatur berechnet. Die beiden Gefässe der Thermometer reichten durch die ganze Höhe des Kupfercylinders, sie gaben also die mittlere Temperatur des Oeles an.

Die Beobachtungen wurden angestellt bei Temperaturen, welche mit dem Luftthermometer bestimmt nahe $100^0 - 200^0 - 300^0$ waren und unter Annahme, dass in naheliegenden Temperaturen die Ausdehnung des Quecksilbers den am Luftthermometer gemessenen Temperaturen proportional sei,

die Ausdehnung bei Erwärmungen bis zu den Temperaturen 100° — 200° — 300° berechnet. Die Resultate dieser beiden Physiker sind folgende:

| Temperatur am Luftthermometer | Temperatur am Gewichtsthermometer | Absolute Ausdehnung des Quecksilbers für 1° | Temperatur abgeleitet unter Annahme, die Ausdehnung des Quecksilbers sei gleichförmig |
|---|---|---|---|
| 0° | 0° | 0 | 0° |
| 100° | 100° | $^1/_{5550}$ | 100° |
| 200° | 202°,99 | $^1/_{5425}$ | 204°,61 |
| 300° | 307°,48 | $^1/_{5300}$ | 314°,15 |

Die Ausdehnungen für 1° sind so berechnet, dass die bei 100° beobachtete Volumvergrösserung durch 100, die bei 200° beobachtete durch 200, die bei 300° beobachtete durch 300 dividirt wurde, die Zahlen geben also an, um wieviel das Quecksilber sein Volumen vergrössern würde bei der Temperaturerhöhung um 1°, bestimmt am Luftthermometer, wenn zwischen 0 und 100° die Ausdehnung gleichmässig und für jeden Grad 0,01 der bei 100° beobachteten Ausdehnung wäre, oder wenn bis 200° die Ausdehnung für jeden Grad 0,005 der bei 200°, oder wenn bis 300° dieselbe für jeden Grad 0,00333 der bei 300° beobachteten Ausdehnung sein würde. Die Zahlen zeigen somit, dass die Ausdehnung des Quecksilbers nicht proportional der am Luftthermometer beobachteten Temperatur ist, sondern dass das Volumen des Quecksilbers rascher wächst als die an dem Luftthermometer beobachtete Temperatur, ebenso wie die Ausdehnung der festen Körper rascher zunimmt als die am Quecksilberthermometer beobachtete Temperatur.

Die Bedeutung der zweiten und vierten Columne ergibt sich hiernach von selbst; die vierte gibt die Temperatur an, wie sie aus der beobachteten Ausdehnung berechnet wird, wenn das Quecksilber sich über 100° ebenso ausdehnen würde wie unter 100°, sie gibt die Temperatur in Graden an, deren einer die Temperaturzunahme bedeutet, welche ein Volumen Quecksilber von 0° um $^1/_{5550}$ ausdehnt. Sie gibt also die Temperatur an, gemessen durch die absolute Ausdehnung des Quecksilbers. Die zweite Columne gibt die Temperatur, wie sie das gewöhnliche Quecksilberthermometer anzeigt, aus der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers, die Einheit dort ist jene Temperaturerhöhung, welche das Quecksilber in dem Thermometer um 0,01 des Raumes ausdehnt, um welchen es sich vom Gefrierpunkte bis zum Siedepunkte ausdehnt. Da wir wissen, dass das Glas sich rascher ausdehnt als das Quecksilber, so muss die scheinbare Volumvergrösserung des Quecksilbers langsamer wachsen als die wahre, die durch erstere gemessene Temperatur durch eine kleinere Zahl gegeben sein, als wenn sie durch letztere gemessen wird.

Die Versuche von Dulong und Petit liefern die Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers nur bei drei um 100° des Luftthermometers von einander entfernten Temperaturen; überdies sind sie mit einigen kleinen Fehlern behaftet, welche ihrer Methode ankleben, und die von ihnen gefundenen Zahlen

deshalb etwas unsicher erscheinen lassen. Die hauptsächlichsten Einwürfe sind folgende. Zunächst wurde vor dem jedesmaligen Ablesen in den heissen Schenkel so viel Quecksilber nachgefüllt, dass die Kuppe eben aus dem mit heissem Oel gefüllten Kessel hervorsah. Dadurch musste die Temperatur des heissen Quecksilbers etwas erniedrigt werden, somit entsprach seine Temperatur nicht der am Thermometer abgelesenen. Ferner musste durch die horizontale Röhre $BB'$ immer eine theilweise Mischung des heissen und kalten Quecksilbers eintreten, deshalb kann man nicht mit Sicherheit behaupten, dass die beiden sich das Gleichgewicht haltenden Quecksilbersäulen in ihrer ganzen Länge genau die Temperaturen $0^0$ und $t^0$ hatten, besonders da die Mitte des engen Rohres als das untere Ende der beiden Quecksilbersäulen betrachtet wurde. Ferner war der Einfluss der Capillarität auf die Stellung des Quecksilbers nicht ganz vermieden. Denn wenn auch die beiden Röhren oben gleich weit sind, so macht es doch einen Unterschied, dass in der einen das Quecksilber sehr warm, in der andern dagegen kalt war, da die Temperatur auf die Cohäsion des Quecksilbers von Einfluss ist.

Theils um diese Ungenauigkeiten zu vermeiden, theils um den Gang der Ausdehnung des Quecksilbers in kleinern Temperaturintervallen zu verfolgen, sind deshalb in neuerer Zeit noch von zwei andern Physikern Versuche über die Ausdehnung des Quecksilbers nach Methoden angestellt worden, welche auf dem gleichen Principe beruhen.

Militzer[1]) benutzte nach einem Vorschlage von Steinheil zu diesem Zwecke zwei Heberbarometer, deren offene Schenkel so weit verlängert waren, dass sie ungefähr $0^m,2$ über die geschlossenen Schenkel der Barometer hervorragten. Jedes dieser Barometer wurde in einem Cylinder von Weissblech $1^m$ hoch und $0^m,15$ weit vertical aufgestellt, so dass nur das Ende der offenen Schenkel eben daraus hervorragte. Der eine dieser Cylinder wurde mit Wasser gefüllt, welches durch Eis auf eine dem Gefrierpunkte nahe Temperatur gebracht war, der andere mit wärmerem Wasser, welches die Temperatur des Raumes hatte, in welchem beobachtet wurde. Die beiden Cylinder standen mit grossen Behältern in Verbindung, in welchen grosse Quantitäten des erkälteten und des warmen Wassers sich befanden. Während der ganzen Dauer der Versuche floss Wasser in die betreffenden Cylinder nach und das überschüssige Wasser durch unten an den Cylindern angebrachte Hähne ab, so dass während der ganzen Dauer der Versuche das Wasser in Bewegung und damit verhindert war, dass an den verschiedenen Stellen in ihnen die Temperatur verschieden sein konnte.

Die Temperaturbestimmungen wurden mittels passend angebrachter genau calibrirter Quecksilberthermometer gemacht.

Um die Barometerhöhen ablesen zu können, waren in beiden Cylindern an den Stellen, wo sich das obere und das untere Niveau des Quecksilbers

1) *Militzer*, Poggend. Ann. Bd. LXXX.

befand, planparallele Glasplatten angebracht. Die Ablesungen geschahen mit einem in der Nähe fest aufgestellten Kathetometer.

Sowohl in dem warmen als in dem kalten Barometer mussten die in dem geschlossenen Schenkel über das Niveau des Quecksilbers in dem offenen Schenkel erhobenen Quecksilbersäulen dem gerade vorhandenen äussern Luftdrucke das Gleichgewicht halten. Auch für diese Quecksilbersäulen gilt daher die der Dulong'schen Methode zum Grunde liegende Beziehung, ihre Höhen müssen sich umgekehrt verhalten wie die Dichtigkeit des Quecksilbers in den verschiedenen Temperaturen, man kann also gerade wie aus den Beobachtungen von Dulong den Ausdehnungscoefficienten für die Temperaturdifferenz der beiden Barometer berechnen und durch Division mit der in Centigraden angegebenen Temperaturdifferenz den Ausdehnungscoefficienten für 1° C.

Bezeichnet $\alpha$ diesen Ausdehnungscoëfficienten, $B_t$ die Höhe des Barometers im kalten, $B'_t$ im warmen Wasser, und $B_0$ den Barometerstand, wenn das Quecksilber die Temperatur 0° gehabt hätte, so muss

$$B_0 (1 + \alpha t) = B_t, \; B_0 (1 + \alpha t') = B_{t'},$$

und daraus erhält man direkt den Ausdehnungscoefficienten $\alpha$

$$\alpha = \frac{B_{t'} - B_t}{B_0 (t' - t)}.$$

Die Temperaturdifferenz, für welche Militzer beobachtete, war 1°,5 C. und 22°, er erhielt als Werth von $\alpha$ aus einer Reihe von 28 Versuchen

$$\alpha = \frac{1}{5745{,}4} = 0{,}00017405.$$

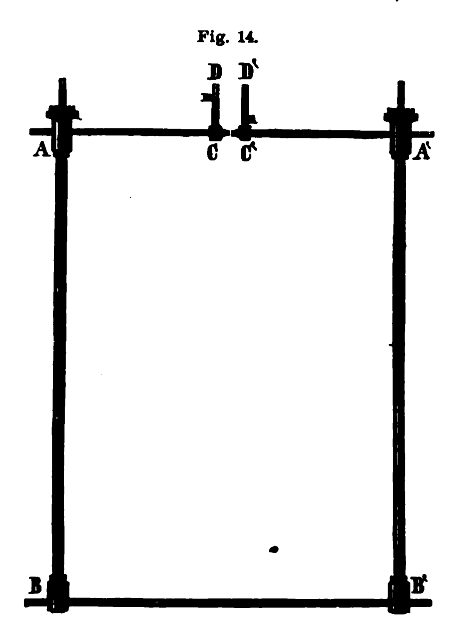
Alle die Mängel, welche man der Methode von Dulong vorwerfen konnte, sind bei diesem Verfahren vermieden; indess scheint die Temperaturbestimmung, oder vielmehr die Herstellung einer bestimmten constanten Temperatur nicht vollständig gelungen zu sein, denn nach den mit der grössten Vorsicht und Vollständigkeit durchgeführten Versuchen von Regnault ist der Militzer'sche Werth etwas zu klein ausgefallen.

Regnault[1]) wandte wieder die Dulong'sche Methode an, änderte sie jedoch in einer Weise ab, welche das Schema Fig. 14 verdeutlicht, und wodurch ebenfalls in sehr vollkommner Weise die Mängel des Dulong'schen Verfahrens vermieden waren. Sind $AB$ und $A'B'$ die beiden unten durch das enge Rohr $BB'$ communicirenden Röhren, von denen $AB$ in einem mit Oel gefüllten Kessel $A'B'$ in einem auf einer bestimmten Temperatur $t$ gehaltenen Cylinder steht, so liess Regnault von dem obern Ende der Röhren zwei enge Röhren $AC$ und $A'C'$ vollkommen horizontal ausgehen, welche in den verticalen oben offenen Glasröhren $CD$ und $C'D'$ endigten. Die communi-

1) *Regnault*, Relations des expériences cet. Mém. de l'Acad. XXI.

cirenden Röhren wurden nun so weit mit Quecksilber gefüllt, dass dasselbe bis in die Glasröhren $CD$ und $C'D'$ hineinreichte. Durch stetiges Ueberfliessenlassen eines Wasserstrahles, welcher aus dem Cylinder kam, der das Rohr $AB$ enthielt, wurde nun dafür gesorgt, dass die horizontalen Röhren $BB'$ und $AC$ sowie $A'C'$ möglichst nahe dieselbe Temperatur hatten, als das Rohr $A'B'$. Ist dann in dem Rohre $AB$ die Temperatur bestimmt mit dem Luftthermometer gleich $T$, in dem Rohre $A'B'$ dieselbe gleich $t$, in den horizontalen Röhren sowie in $CD$ und $C'D'$ die Temperatur gleich $t'$, so halten sich in diesem System communicirender Röhren das Gleichgewicht auf der einen Seite die Quecksilbersäulen $mC$ von der Temperatur $t'$ und die Säule $AB$ von der Temperatur $T$, auf der andern Seite die Säule $C'n$ von der Temperatur $t'$ und die in dem Rohre $A'B'$ enthaltene Quecksilbersäule von der Temperatur $t$. Es bedurfte also zur Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten einer genauen Messung der Länge der vier Quecksilbersäulen und besonders der Höhendifferenz $mn$. Welche Vorsichtsmaassregeln Regnault bei der Bestimmung dieser Längen anwandte, müssen wir hier übergehen, wir verweisen deshalb auf die Originalabhandlung. Erwähnen wollen wir nur, wie durch diese Anordnung die der Dulong'schen Methode anhaftenden Mängel vermieden waren. Zunächst sieht man, wie es bei dieser Anordnung nicht nöthig war, um die Gipfel der sich das Gleichgewicht haltenden Quecksilbersäulen zu vergleichen, den erhitzten Theil emporzuheben, da während der ganzen Versuchsreihen in Folge der angesetzten Röhren $ACD$ und $A'C'D'$ dieselben sichtbar waren; die Temperatur dieser sichtbaren Theile war genau bestimmt. Ferner, da die Röhren $CD$ und $C'D'$ gleich weit und die Temperaturen der in ihnen enthaltenen Quecksilbersäulen dieselben waren, so war der Einfluss der Capillarität ganz eliminirt. Da ferner während der Versuche keine andere Bewegung des Quecksilbers stattfand als diejenige in Folge der Ausdehnung des Quecksilbers in $AB$, so war auch eine Mischung des kalten und warmen Quecksilbers nicht zu befürchten.

Fig. 14.




Das Oel in dem das Rohr $AB$ umgebenden Cylinder wurde stets durch Rühren in Bewegung gehalten, und seine Temperatur durch ein Luftthermometer, dessen Gefäss dieselbe Länge als $AB$ hatte, bestimmt, indem man

dieselbe nach einer demnächst zu erwähnenden Methode aus der absoluten Ausdehnung der Luft berechnete.

Der Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers bei einer Temperaturerhöhung von 0 bis $T$ berechnet sich nun aus den beobachteten Grössen folgendermassen. Ist $H_T$ die Höhe der Quecksilbersäule im Rohre $AB$ bei der Temperatur $T$ und $D$ die Dichtigkeit des Quecksilbers bei eben dieser Temperatur, $H_t$ die Höhe der Säule in $A'B'$ bei der Temperatur $t$ und $d$ die zugehörige Dichtigkeit des Quecksilbers, ferner $h$ die Höhe der Quecksilbersäule in $CD$, $h'$ in $C'D'$, $t'$ ihre Temperatur und $d'$ die Dichtigkeit des Quecksilbers, so ist

$$H_T \cdot D + h \cdot d' = H_t \cdot d + h' \cdot d'$$
$$H_T \cdot D + (h - h')\, d' = H_t d\,.$$

Bezeichnen wir nun mit $\alpha$ den Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers für $1^0$ C. zwischen 0 und $T$ und mit $\alpha'$ denjenigen des Quecksilbers zwischen 0 und $t$ ebenso für $1^0$, nehmen wir ferner an, dass derselbe zwischen 0 und $t'$ ebenfalls gleich $\alpha'$ sei, was wegen der geringen Verschiedenheit von $t$ und $t'$ geschehen kann; ist ferner die Dichtigkeit des Quecksilbers bei $0^0$ gleich $D_0$, so ist

$$D = \frac{D_0}{1 + \alpha T};\; d' = \frac{D_0}{1 + \alpha' t'};\; d = \frac{D_0}{1 + \alpha' t},$$

somit

$$H_T \cdot \frac{1}{1 + \alpha T} + (h - h')\, \frac{1}{1 + \alpha' t'} = H_t \cdot \frac{1}{1 + \alpha' t},$$

und daraus

$$1 + \alpha T = \frac{H_T}{H_t \dfrac{1}{1 + \alpha' t} - (h - h')\, \dfrac{1}{1 + \alpha' t'}}.$$

Aus dieser Gleichung berechnet man $\alpha \cdot T$ so, dass man zunächst einen angenäherten Werth, etwa den Dulong'schen für $\alpha'$ annimmt. Hat man dann für eine Reihe von Temperaturen den Werth von $\alpha T$ bestimmt, so kann man durch Interpolation einen genauern Werth von $\alpha'$ berechnen; mit diesem wird dann neuerdings $\alpha T$ berechnet; der so erhaltene Werth ist vollständig genau, da der Dulong'sche Werth von $\alpha'$ schon nur sehr wenig von dem richtigen Werthe abweicht.

Das aus dieser Gleichung berechnete $\alpha \cdot T$ ist die Ausdehnung des Quecksilbers bei der Temperaturerhöhung von 0 bis $T$. Es bedeutet daher $\alpha$ den Ausdehnungscoefficient für $1^0$, vorausgesetzt, dass die Ausdehnung von 0 bis $T$ der Temperatur proportional wäre. Das so berechnete $\alpha$ ist der mittlere Ausdehnungscoefficient für die Temperaturdifferenz 0 bis T.

Nach der beschriebenen und einer etwas abweichenden Methode hat Regnault eine grosse Anzahl von Messungen in 4 Versuchsreihen angestellt, in denen die Temperaturen $T$ bis gegen $300^0$ stiegen. Den mittlern Ausdehnungscoefficienten von 0 bis 100, welchen Dulong und Petit zu $^1/_{5550}$ $= 0{,}00018018$ angaben, fand Regnault zu 0,00018153, also um sehr wenig

grösser. Zugleich aber fand Regnault, dass auch in niedern Temperaturen die Ausdehnung des Quecksilbers nicht der am Luftthermometer gemessenen Temperaturzunahme proportional ist, sondern dass schon von 0° die Ausdehnung des Quecksilbers rascher zunimmt. Die Volumzunahme des Quecksilbers von 0 bis $T$ oder $\alpha \, . \, T$, fand Regnault, liess sich wiedergeben durch einen Ausdruck von der Form

$$\alpha \, . \, T = a \, . \, T + b \, T^2,$$

somit der mittlere Ausdehnungscoefficient $\alpha$ von 0 bis $T$ durch

$$\alpha = a + b \, T,$$

worin

$$a = 0{,}00017905 \qquad b = 0{,}0000000252$$
$$\log a = 0{,}2529743-4 \qquad \log b = 0{,}4019441-8.$$

Die nach dieser Formel berechneten Werthe für $\alpha T$ und $\alpha$ sind in folgender Tabelle für eine Anzahl Temperaturen zusammengestellt; ausser diesen mittlern Ausdehnungscoefficienten findet man dort in einer weitern Columne die wahren Ausdehnungscoefficienten bei den einzelnen Temperaturen $T$

$$\beta = a + 2 \, b \, T.$$

Dieselben geben uns, wie wir in §. 5 sahen, die Volumzunahme, wenn das Quecksilber von der Temperatur $T$ an um 1° erwärmt wird, in Bruchtheilen des Volumens $v_T$, welches das Quecksilber bei der Temperatur $T$ hat.

**Tabelle der Ausdehnung des Quecksilbers.**

| Temperatur nach dem Luftthermometer | Ausdehnung von $0-T$ | Mittlerer Coefficient von $0-T=\alpha$ | Wahrer Coefficient bei $T=\beta$ | Temperatur aus der Ausdehnung des Quecksilbers |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,000000 | 0,00000000 | 0,00017905 | 0° |
| 10 | 0,001792 | 0,00017925 | 0,00017950 | 9,872 |
| 20 | 0,003590 | 0,00017951 | 0,00018001 | 19,776 |
| 30 | 0,005393 | 0,00017976 | 0,00018051 | 29,709 |
| 40 | 0,007201 | 0,00018002 | 0,00018102 | 39,668 |
| 50 | 0,009013 | 0,00018027 | 0,00018152 | 49,650 |
| 60 | 0,010831 | 0,00018052 | 0,00018203 | 59,665 |
| 70 | 0,012655 | 0,00018078 | 0,00018253 | 69,713 |
| 80 | 0,014482 | 0,00018102 | 0,00018304 | 79,777 |
| 90 | 0,016315 | 0,00018128 | 0,00018354 | 89,875 |
| 100 | 0,018153 | 0,00018153 | 0,00018405 | 100 |
| 140 | 0,025555 | 0,00018254 | 0,00018606 | 140,776 |
| 180 | 0,033039 | 0,00018355 | 0,00018808 | 182,003 |
| 200 | 0,036811 | 0,00018405 | 0,00018909 | 202,782 |
| 240 | 0,044415 | 0,00018506 | 0,00019111 | 244,670 |
| 280 | 0,052100 | 0,00018607 | 0,00019313 | 287,005 |
| 300 | 0,055973 | 0,00018658 | 0,00019413 | 308,340 |

Am Schlusse des §. 12 werden wir nochmals auf die Ausdehnung des Quecksilbers zurückkommen und zeigen, dass diese Tabelle Regnault's dieselbe nicht genau wiedergeben kann. Wir werden dann zugleich eine Gleichung für $\alpha$ geben, welche sämmtlichen vorliegenden Beobachtungen genauer entspricht als die Regnault'sche.

## §. 8.

**Ausdehnung des Wassers.** Die Ausdehnung des Wassers ist vielfach und nach verschiedenen Methoden untersucht worden, wegen der eigenthümlichen Ausdehnungsverhältnisse, welche dasselbe darbietet. Das Wasser weicht nämlich von allen übrigen Flüssigkeiten, und von den meisten festen Körpern, ja wie man bis zu den Versuchen Fizeau's annehmen musste, von allen dadurch ab, dass es sich nicht immer mit steigender Temperatur ausdehnt und mit sinkender zusammenzieht; eine gegebene Wassermenge hat bei einer bestimmten Temperatur das kleinste Volumen, und dehnt sich von da ab aus, sowohl wenn man es erwärmt, als wenn man es abkühlt. Von den Krystallen, welche ein ähnliches Verhalten zeigen, unterscheidet sich das Wasser dadurch, dass die Temperatur, bei welcher es seine grösste Dichtigkeit hat, viel höher, dass sie über $0^0$ liegt. Man kann sich von dieser Eigenthümlichkeit des Wassers leicht überzeugen, wenn man eine mit einem capillaren Rohre versehene Glaskugel bei einer Temperatur von ungefähr $9^0$ mit Wasser bis zur Spitze füllt, und dann die Kugel in schmelzendes Eis taucht. Man sieht dann, wie das Wasser in der capillaren Röhre zunächst sich zusammenzieht, einen tiefsten Stand erreicht, und dann in der capillaren Röhre wiederum ansteigt. Ist die Temperatur des Wassers in der Kugel gleich $0^0$ geworden, so reicht das Wasser in der capillaren Röhre wieder bis zur Spitze. Die ältern Angaben über die Temperatur, bei welcher das Wasser seine grösste Dichtigkeit hat, und welche nach verschiedenen Methoden theils durch Beobachtung der Ausdehnung, theils durch direkte Bestimmung der Dichtigkeit des Wassers erhalten waren, schwanken zwischen $0^0,5$ und $4^0,5$, die besten Versuche ergaben die Temperatur zu nahe $4^0$ C.[1]).

Die ersten genauern Versuche über diesen Gegenstand sowie überhaupt über die Ausdehnung des Wassers zwischen $0^0$ und $30^0$ wurden von Hällström angestellt[2]). Seine Methode bestand darin, dass er den Gewichtsverlust einer Glaskugel in Wasser verschiedener Temperatur beobachtete, also die Gewichte genau bestimmter Volumina Wasser bei verschiedenen Temperaturen mit einander verglich. Eine hohle Glaskugel von dünnen Wänden, in welche nur einiger Schrot gethan war, damit sie leicht im Wasser untersinke, wurde mit einem feinen Haare an eine hydrostatische Wage gehängt und zunächst ihr Gewicht in der Luft bestimmt. Unterhalb der Glaskugel wurde dann ein mit

1) Poggend. Bd. I. Ann. in der Abhandlung von *Hällström.*
2) *Hällström,* Poggend. Ann. Bd. I.

reinem destillirten Wasser gefüllter Kasten aufgestellt, dessen Temperatur willkürlich geändert werden konnte, und die Glaskugel in denselben herabgelassen; der Gewichtsverlust gab das Gewicht jener Wassermenge, welche an Volumen demjenigen der Kugel genau gleich war. Dieser Gewichtsverlust ändert sich mit der Temperatur des Wassers, und diese Aenderung hat zwei Ursachen, einmal die Ausdehnung der Glaskugel, und dann diejenige des Wassers, welche bewirkt, dass die Dichtigkeit des Wassers mit der Temperatur sich ändert. Um daher die letztere aus dem Versuche berechnen zu können, bedurfte es vorher einer genauen Bestimmung der Ausdehnung der Kugel. Zu dem Ende hatte sich Hällström eine Röhre anfertigen lassen aus derselben Glasmasse, aus welcher die Kugeln verfertigt waren und beobachtete deren Verlängerungen durch Zunahme der Temperatur nach einem dem von Roy angewandten ähnlichen Verfahren. Als linearer Ausdehnungscoëfficient ergab sich für $1^0$ C. bei der Temperaturerhöhung von $0 - t$

$$\alpha = 0{,}00000196 + 0{,}000000105\, t,$$

somit ist das Volumen der Kugel $V_t$ bei der Temperatur $t$, wenn dasjenige bei $0^0$ $V_0$ ist,

$$V_t = V_0\,(1 + 3\alpha t) = V_0\,(1 + 0{,}00000588\, t + 0{,}000000315\, t^2).$$

Kennt man nun das Gewicht $P_0$ des bei $0^0$, und das Gewicht $P_t$ des bei $t^0$ aus der Stelle gedrängten Wassers, und ist $s_0$ die Dichtigkeit des Wassers bei $0^0$, $s_t$ diejenige bei $t^0$, so ist

$$P_0 = V_0 \,.\, s_0, \qquad P_t = V_t \,.\, s_t,$$

$$\frac{P_0}{V_0} = s_0, \qquad \frac{P_t}{V_t} = s_t\,.$$

Da nun die Volumina einer gegebenen Wassermenge bei verschiedenen Temperaturen sich umgekehrt verhalten, wie die Dichtigkeiten des Wassers bei eben diesen Temperaturen, so gibt uns der Quotient $\frac{s_0}{s_t}$ die Ausdehnung des Wassers von $0^0$ bis $t^0$.

Das Gewicht des von der Kugel bei der Temperatur $t$ aus der Stelle gedrängten Wassers liess sich durch folgende Gleichung wiedergeben

$$P_t = P_0\,(1 + 0{,}000058818\, t - 0{,}0000062168\, t^2 + 0{,}00000001443\, t^3),$$

daraus ergibt sich

$$\frac{P_t}{V_t} = \frac{P_0\,(1 + 0{,}000058818\, t - 0{,}0000062168\, t^2 + 0{,}00000001443\, t^3)}{V_0\,(1 + 0{,}00000588\, t + 0{,}000000315\, t^2)}$$

und daraus für das Verhältniss der Dichtigkeit des Wassers bei den Temperaturen $t^0$ und $0^0$:

$$\frac{s_t}{s_0} = 1 + 0{,}000052939\, t - 0{,}0000065322\, t^2 + 0{,}00000001445\, t^3.$$

Diese Gleichung liefert uns also die Dichtigkeit des Wassers bei $t^0$ zwischen 0 und $30^0$, diejenige bei $0^0$ als 1 gesetzt. Die grösste Dichtigkeit

hat das Wasser nach diesen Versuchen bei 4⁰,108 C. und seine Dichtigkeit ist dort

$$s_{4,1} = 1{,}00010824.$$

Ist nun $v_0$ das Volumen einer gegebenen Wassermenge bei $0^0$ und $v_t$ bei $t_0$, so ist

$$\frac{v_t}{v_0} = \frac{s_0}{s_t} = 1 - 0{,}000052939\, t + 0{,}0000065322\, t^2 - 0{,}00000001445\, t^3.$$

Diese Gleichung gibt uns zwischen $0^0$ und $30^0$ das Volumen des Wassers bei der Temperatur $t$, dasjenige bei der Temperatur $0^0$ gleich 1 gesetzt. Darnach wird bei $4^0{,}1$

$$v_{4,1} = 0{,}9998917.$$

Ganz dasselbe Verfahren, welches Hällström anwandte, ist später von Hagen[1]) und Matthiessen[2]) benutzt worden, um die Ausdehnung des Wassers zu bestimmen, wobei Matthiessen noch die Vorsicht gebrauchte, dass er nicht eine Glaskugel in das Wasser einsenkte, sondern von der massiven Glasstange, an welcher er die Ausdehnung des Glases nach dem Verfahren von Roy bestimmt hatte, einen Keil abschnitt und dessen Gewichtsverlust im Wasser bestimmte. Matthiessen setzt das Volumen des Wassers bei $4^0$ C. gleich 1, und findet dann, dass das Volumen bei $t^0$ sich darstellen lässt durch folgende Gleichungen

von $4^0$ bis $32^0$

$$V_t = 1 - 0{,}0000025300\,(t - 4) + 0{,}0000083890\,(- t - 4)^2 - 0{,}00000007173\,(t - 4)^3,$$

von $32^0$ bis $100^0$

$$V_t = 0{,}999695 + 0{,}0000054724\, t^2 - 0{,}000000011260\, t^3.$$

Wir werden die hiernach berechneten Volumina mit den von andern Experimentatoren erhaltenen nachher in einer Tabelle zusammenstellen.

Die Methode von Hällström, obwohl theoretisch durchaus einwurfsfrei, lässt bei der praktischen Ausführung doch zwei Bedenken zu, die es fraglich erscheinen lassen, ob mit derselben die äusserste Genauigkeit erreichbar ist. Denn zunächst ist die Beweglichkeit des in das Wasser eingetauchten Körpers durch die Reibung im Wasser einigermassen gehemmt, so dass die Wage die kleinsten Gewichtsdifferenzen nicht mehr angeben kann. Um die dadurch entstehende Ungenauigkeit in den Wägungen auszugleichen, muss man den eintauchenden Glaskörper ziemlich gross nehmen, so dass gegenüber der ganzen Menge des verdrängten Wassers diese Ungenauigkeit der Gewichtsbestimmung verschwindend klein ist. Dann aber kann man die Temperatur des verdrängten Wassers nicht mit der vollsten Genauigkeit bestimmen. Denn das Wasser, in welches der Körper eintaucht, darf nicht mit einer Rührvorrichtung bewegt werden, da die dann eintretenden Strömungen jede Wägung unmöglich machen.

1) *Hagen*, Abhandlungen d. Kgl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin 1855.
2) *Matthiessen*, Poggend. Ann. Bd. CXXVIII.

In dem ruhig stehenden Wasser ist es aber kaum zu vermeiden, dass die verschiedenen Schichten des Wassers eine etwas verschiedene Temperatur haben. Das Thermometer, welches man stets so aufstellt, dass sein Gefäss der Mitte des Körpers möglichst nahe ist, gibt dann aber nur die Temperatur der bestimmten Schicht an, in der das Gefäss sich befindet.

Unzweifelhaft sind deshalb die Methoden vorzuziehen, welche die Ausdehnung des Wassers aus der scheinbaren Ausdehnung in Gefässen, sei es durch Wägung, sei es in Dilatometern bestimmen. Diese Methoden sind deshalb von sämmtlichen andern Experimentatoren zur Bestimmung der Ausdehnung des Wassers benutzt worden, da für das Wasser, wie für alle die Gefässwände benetzenden Flüssigkeiten, eine der für das Quecksilber von Dulong und Regnault angewandten ähnliche Methode nicht anwendbar ist. Despretz[1]), Muncke[2]), Isidor Pierre[3]), Kopp[4]), Plücker und Geissler[5]), Jolly[6]) benutzten die dilatometrische Methode, Henrici[7]) die Methode durch Wägung des Wassers in Pyknometern.

Pierre hat aus seinen Beobachtungen keinen Ausdruck für den Ausdehnungscoefficienten des Wassers abgeleitet, und wie Frankenheim später gezeigt hat[8]), lassen sich die Beobachtungen Pierre's trotz ihrer nahen Uebereinstimmung selbst für nahe gleiche Temperaturintervalle nicht durch eine Gleichung darstellen.

Mit der musterhaftesten Sorgfalt sind die Versuche von Kopp angestellt. Wegen der vielfachen Vorsichtsmassregeln, welche er bei der Bestimmung der Volumverhältnisse seiner Dilatometer, bei derjenigen der Temperatur sowie bei den Beobachtungen anwandte, müssen wir auf das Original verweisen, in welchem alle Einzelheiten auf das genaueste beschrieben sind. Kopp findet, dass die Ausdehnung des Wassers von 0° bis 100° sich nicht durch eine Gleichung darstellen lässt, sondern dass es 4 Gleichungen bedarf, um das Volumen einer Wassermenge in den verschiedenen Temperaturen darzustellen. Setzt man das Volumen des Wassers bei der Temperatur 0° gleich 1, so ist es zwischen 0° und 25° bei der Temperatur $t$

$$v_t = 1 - 0{,}000061045\,t + 0{,}0000077183\,t^2 - 0{,}00000003734\,t^3.$$

Das Maximum der Dichte oder das kleinste Volum findet Kopp hiernach bei

$$t = 4^0{,}08,$$

1) *Despretz,* Annales de chim. et de phys. T. LXX.
2) *Muncke,* Gehler's Phys. Wörterbuch. II. Aufl. Bd. II. Art. Dichtigkeit. Bd. X. 1. Art. Wärme, Ausdehnung p. 912.
3) *Pierre,* Annales de chim. et de phys. III. Sér. T. XV.
4) *Kopp,* Poggend. Ann. Bd. LXXII. Liebig's Ann. Bd. XCIII.
5) *Plücker* und *Geissler,* Poggend. Ann. Bd. LXXXVI.
6) *Jolly,* Monatsber. der Münchener Akademie 1864. p. 141.
7) *Henrici* in der Abhandlung von Jolly a. a. O.
8) *Frankenheim,* Poggend. Ann. Bd. LXXXVI.

also fast identisch bei derselben Temperatur wie Hällström, der es bei $4^0,108$, also um 0,028 höher fand. Der Unterschied fällt innerhalb der Beobachtungsfehler. Kopp erhält

$$s_{4,1} = 1,000139, \quad v_{4,1} = 0,999861.$$

Zwischen 25⁰ und 50⁰ wird das Volumen $v_t$

$$v_t = 1 - 0,000065415\, t + 0,0000077587\, t^2 - 0,000000035408\, t^3,$$

zwischen 50⁰ und 75⁰

$$v_t = 1 + 0,00005916 + 0,0000031849\, t^2 + 0,0000000072848\, t^3$$

und schliesslich zwischen 75⁰ und 100⁰

$$v_t = 1 + 0,00008645\, t + 0,0000031892\, t^2 + 0,0000000024487\, t^3.$$

Henrici leitet aus seinen Versuchen zwischen 28⁰ und 100⁰ drei Formeln ab, die erste von 28⁰ bis 50⁰, die zweite von 50⁰ bis 80⁰, die dritte von 80⁰ bis 100⁰. Die Gleichungen sind zwischen 28⁰ und 50⁰

$$v_t = 1 + 0,00006659\, t - 0,0000022 77\, t^2 + 0,000000021264\, t^3 - 0,0000000019644\, t^4,$$

zwischen 50 und 80⁰

$$v_t = 1 - 0,00030419\, t + 0,0000194546\, t^2 - 0,000000022645\, t^3 + 0,000000000108731\, t^4,$$

zwischen 80⁰ und 100⁰

$$v_t = 1 - 0,00006468\, t + 0,0000067561\, t^2 - 0,000000017994\, t^3.$$

Jolly hat seine Beobachtungen in einer Tabelle zusammengestellt, wir theilen dieselbe bis 40⁰ von Grad zu Grad, über 40⁰ von 5⁰ zu 5⁰ mit; dieselbe ist jedoch so umgerechnet, dass das Volumen des Wassers bei 4⁰ gleich 1 gesetzt ist, so dass also die folgenden Zahlen das Volumen von 1 Gramm Wasser in Cubikcentimetern bei den verschiedenen Temperaturen gibt.

**Wasservolumina nach Jolly.**

| Temperatur | Volumen des Wassers | Temperatur | Volumen des Wassers | Temperatur | Volumen des Wassers |
|---|---|---|---|---|---|
| 0⁰ C. | 1,000126 | 11⁰ C. | 1,000336 | 22⁰ C. | 1,002152 |
| 1 | 1,000098 | 12 | 1,000449 | 23 | 1,002380 |
| 2 | 1,000038 | 13 | 1,000557 | 24 | 1,002613 |
| 3 | 1,000010 | 14 | 1,000696 | 25 | 1,002856 |
| 4 | 1,000000 | 15 | 1,000847 | 26 | 1,003096 |
| 5 | 1,000006 | 16 | 1,001015 | 27 | 1,003355 |
| 6 | 1,000029 | 17 | 1,001156 | 28 | 1,003639 |
| 7 | 1,000059 | 18 | 1,001336 | 29 | 1,003929 |
| 8 | 1,000109 | 19 | 1,001525 | 30 | 1,004234 |
| 9 | 1,000148 | 20 | 1,001732 | 31 | 1,004539 |
| 10 | 1,000257 | 21 | 1,001936 | 32 | 1,004855 |

| Temperatur | Volumen des Wassers | Temperatur | Volumen des Wassers | Temperatur | Volumen des Wassers |
|---|---|---|---|---|---|
| 33° C. | 1,005179 | 40° C. | 1,007627 | 75° C. | 1,025770 |
| 34 | 1,005503 | 45 | 1,009641 | 80 | 1,029003 |
| 35 | 1,005823 | 50 | 1,011877 | 85 | 1,032346 |
| 36 | 1,006177 | 55 | 1,014320 | 90 | 1,035829 |
| 37 | 1,006532 | 60 | 1,016954 | 95 | 1,039483 |
| 38 | 1,006902 | 65 | 1,019752 | 100 | 1,043116 |
| 39 | 1,007259 | 70 | 1,022384 | | |

Um beurtheilen zu können, wie weit die von den verschiedenen Experimentatoren erhaltenen Zahlen von einander abweichen, sind in folgender Tabelle die von Kopp, Jolly, Pierre, Hagen und Matthiessen für die Wasservolume gefundenen Werthe zusammengestellt; die Werthe von Pierre sind aus der von Frankenheim nach den Pierre'schen Versuchen berechneten Tabelle entnommen, um jedesmal für die vollen Grade die entsprechenden Werthe zu haben.

**Zusammenstellung der von den verschiedenen Experimentatoren erhaltenen Werthe der Wasservolume.**

| Temperatur | Volume des Wassers nach | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Kopp | Jolly | Pierre | Hagen | Matthiessen |
| 0° C. | 1,000123 | 1,000126 | 1,000118 | 1,000127 | — |
| 10 | 1,000247 | 1,000257 | 1,000271 | 1,000269 | 1,000271 |
| 20 | 1,001690 | 1,001732 | 1,001717 | 1,001721 | 1,001814 |
| 30 | 1,004187 | 1,004234 | 1,004195 | 1,004250 | 1,004345 |
| 40 | 1,007654 | 1,007627 | 1,007636 | 1,007711 | 1,007730 |
| 50 | 1,011890 | 1,011877 | 1,011939 | 1,011994 | 1,011963 |
| 60 | 1,016715 | 1,016954 | 1,017243 | 1,017009 | 1,016964 |
| 70 | 1,022371 | 1,022384 | 1,023064 | 1,022675 | 1,022648 |
| 80 | 1,028707 | 1,029003 | 1,029486 | 1,028932 | 1,028953 |
| 90 | 1,035524 | 1,035829 | 1,036421 | 1,035715 | 1,035813 |
| 100 | 1,043114 | 1,043116 | 1,043777 | 1,042969 | 1,043150 |

Sieht man von den Pierre'schen Zahlen, welche in höhern Temperaturen entschieden zu gross sind, ab, so stimmen die Zahlen der andern Beobachter im allgemeinen bis auf 4 Decimalen überein. Die Zahlen von Jolly liegen ungefähr in der Mitte, die von Hagen und Matthiessen sind etwas grösser, die von Kopp etwas kleiner.

Die Ausdehnung des Wassers unterhalb 4° hat nicht bei 0° ihre Grenze, sondern sie dauert, wenn man das Wasser durch gewisse später zu besprechende

Vorsichtsmassregeln flüssig erhält, auch unterhalb des Gefrierpunktes fort. Nachdem schon früher Despretz[1]) und Pierre[2]) die Ausdehnung des Wassers unterhalb 0⁰ beobachtet, hat vor kurzem Weidner[3]) in mehrern sehr genauen Versuchsreihen die Ausdehnung des Wassers bis —10⁰ verfolgt; in nachfolgender Tabelle sind die von den drei Beobachtern erhaltenen Zahlen zusammengestellt.

| Temperatur | Wasservolum nach | | |
|---|---|---|---|
| | Weidner | Despretz | Pierre |
| + 4⁰ C. | 1,0000000 | 1,0000000 | 1,0000000 |
| 3 | 1,0000136 | 1,0000083 | 1,0000055 |
| 2 | 1,0000394 | 1,0000331 | 1,0000267 |
| 1 | 1,0000798 | 1,0000730 | 1,0000631 |
| 0 | 1,0001360 | 1,0001269 | 1,0001183 |
| — 1 | 1,0002090 | 1,0002138 | 1,0002145 |
| 2 | 1,0003010 | 1,0003077 | 1,0003172 |
| 3 | 1,0004140 | 1,0004222 | 1,0004300 |
| 4 | 1,0005490 | 1,0005619 | 1,0005565 |
| 5 | 1,0007080 | 1,0006987 | 1,0007002 |
| 6 | 1,0008910 | 1,0009184 | 1,0008648 |
| 7 | 1,0011010 | 1,0011354 | 1,0010538 |
| 8 | 1,0013487 | 1,0013734 | 1,0012709 |
| 9 | 1,0016070 | 1,0016310 | 1,0015196 |
| 10 | 1,0019070 | | 1,0018034 |

Wie man sieht, ist die Ausdehnung des Wassers beim Abkühlen eine recht beträchtliche, so dass bei —9⁰ C. das Volumen ungefähr gleich dem bei + 20⁰ ist.

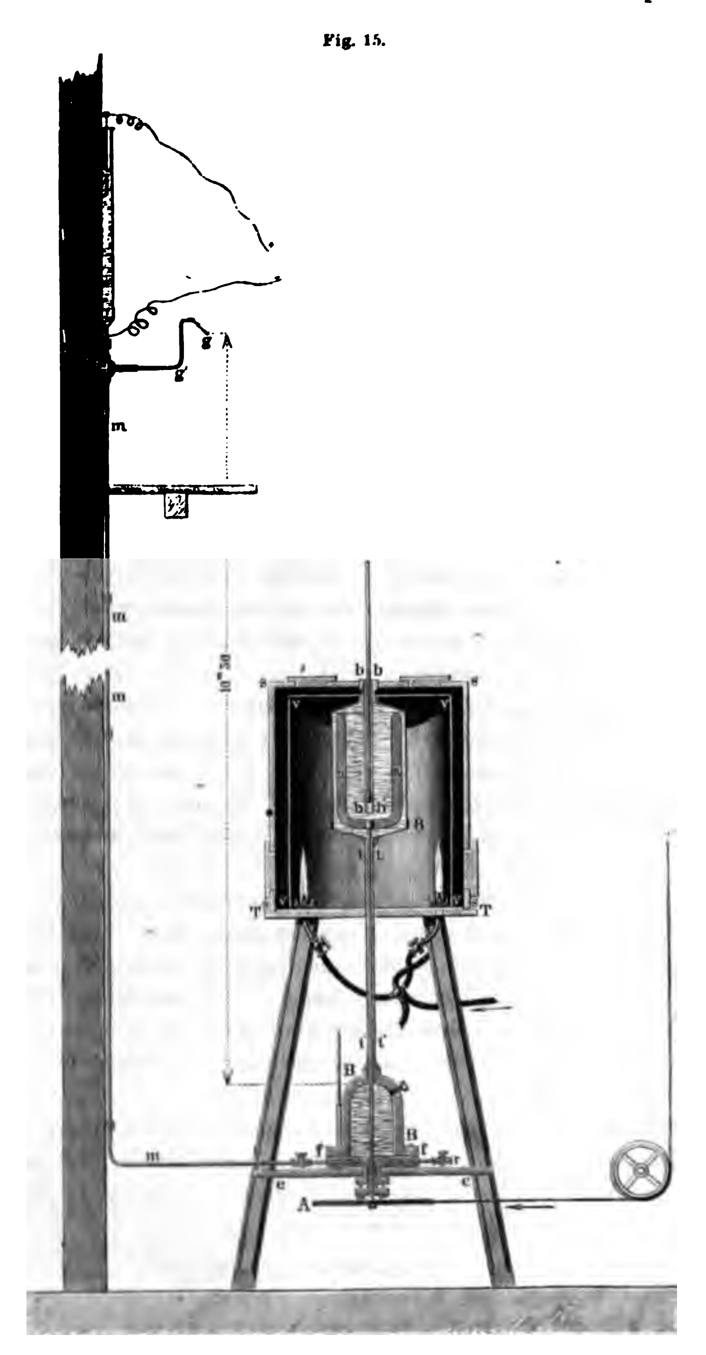
Hirn hat die Ausdehnung des Wassers bis zur Temperatur 200⁰ verfolgt[4]), die angewandte Methode war die dilatometrische, jedoch mit solchen Modificationen, wie sie die hohe Temperatur und die Nothwendigkeit, das Wasser am Sieden zu verhindern, nothwendig machte. Wir beschreiben den Apparat etwas genauer, da ihn Hirn in derselben Form auch zu den später zu besprechenden Versuchen über die specifische Wärme der Flüssigkeiten in hohen Temperaturen benutzte.

Das Gefäss, in welchem das Wasser, dessen Ausdehnung untersucht werden sollte, erhitzt wurde, war ein Kupfercylinder *RR* Fig. 15 von 7,9254

1) *Despretz,* Poggend. Ann. Bd. LXII.
2) *Pierre,* nach der Berechnung von Frankenheim Poggend. Ann. Bd. LXXXVI.
3) *Weidner,* Poggend. Ann. Bd. CXXIX.
4) *Hirn,* Ann. de chim. et de phys. 4. Sér. T. X.

Liter Inhalt, dessen obere Oeffnung durch den hohlen Pfropfen *bbbb* Kupfer fest verschlossen werden konnte. Die von diesem Pfropfen in

Fig. 15.



Cylinder bis nahe auf den Boden desselben hinüberreichende unten geschlossene Röhre diente, wie die Figur zeigt, zur Aufnahme des Thermometers. Die Röhre wurde deshalb mit Quecksilber gefüllt, in welches das Thermometer eingesenkt wurde. Da das Quecksilber die Temperatur des umgebenden Wassers annimmt, so gibt das in dasselbe eintauchende Thermometer die Temperatur des Wassers an.

Der Kupfercylinder *RR* wurde getragen durch eine Röhre *t t t' t'*, welche gleichzeitig den innern Raum des Kupfercylinders mit dem innern Raum des schmiedeeisernen Kessels *BB* in Verbindung setzte, dessen Inhalt gleich zwei Liter war. Dieser Kessel *BB* stand auf der untern Platte des Tisches *T T e e*; durch dessen obere Platte die Röhre *t t t' t'* mit sanfter Reibung hindurchging.

Der Boden des Kessels hatte drei Durchbohrungen, die eine setzte das Innere des Kessels mit dem Hahne *r*, die andere das Innere mit der eisernen Röhre *mmmm* in Verbindung, deren verticaler Theil eine Höhe von $10^m,5$ hatte. Durch die dritte centrale Durchbohrung ging in einer Stopfbüchse die Axe der Rolle *A*, welche sich durch die Röhre *t t t' t'* bis in den Kupfercylinder *RR* fortsetzte. Dort trug diese Axe einen U-förmigen Rührer, welcher, wenn die Rolle gedreht wurde, das Wasser in lebhafte Bewegung versetzte.

Das obere Ende des Rohres *mm* war mit einem ⊤-förmig durchbohrten Hahne verschlossen, durch welchen bei der richtigen Stellung des Hahnes das Innere der Röhre *mm* mit dem gebogenen und bei *g* nach unten offenen Rohre *g' g* in Verbindung stand.

Ausserdem war auf *mm* als Verlängerung ein $1^m$ langes, $0^m,025$ weites Glasrohr gesetzt, welches mit einer Theilung versehen war, welche den innern Raum in Cubikcentimeter theilte, und mit welchem bei einer andern Stellung des Hahnes *r'* der innere Raum des Rohres *mm* in Verbindung stand. Dieses Glasrohr wurde bei den Versuchen über specifische Wärme gebraucht.

Zu den Ausdehnungsversuchen wurde zunächst der ganze Apparat getrocknet, dann der Stopfen *bbb' b'* abgeschraubt und an den Hahn *r* ein $0^m,5$ langes oben mit einem Trichter versehenes Rohr angesetzt. Durch dieses wurde zunächst der Kessel *BB* ganz mit Quecksilber gefüllt, und noch so viel Quecksilber zugegossen, bis es in dem Rohre *t t* ebenfalls nahe $0^m,5$ über dem Boden des Kessels stand. Dann wurde der Hahn *r* geschlossen und der Kupfercylinder mit vorsichtig luftfrei gekochtem Wasser angefüllt, bis das Wasser oben aus der Oeffnung hervortrat; sodann wurde der Stopfen auf den Kupfercylinder aufgeschraubt, wobei vorzüglich darauf geachtet wurde, dass keine Luftblase in dem Cylinder blieb, und das Rohr *mm* durch die Glasröhre mit Quecksilber gefüllt, worauf, wenn die Temperatur des ganzen Apparates eine constante geworden war, der Hahn *r'* so gestellt wurde, dass *mm* mit dem Ausflussrohre *g' g* in Verbindung stand. Schliesslich wurde der Kupfercylinder mit einem doppelten Mantel umgeben, einem innern Mantel *v v* von Blech, und einem äusseren von Holz, zwischen denen ein Zwischenraum von

5 Cent. war. Durch die Deckel dieser Mäntel ragte das Thermometer hervor und ausserdem hatten dieselben zwei Oeffnungen, durch welche die Verbrennungsgase der 4 Gasflammen abziehen konnten, durch welche der Kupfercylinder und der ganze innere Raum des Mantels *vv* erwärmt wurde.

Wenn nun von einer bestimmten Temperatur $t_0$ an der Apparat auf eine höhere Temperatur $t_1$ erwärmt wurde, so dehnte sich das Wasser aus und drückte auf das in dem Rohre *t t* und dem Kessel *BB* enthaltene Quecksilber; in Folge dessen wurde das Quecksilber in das Rohr *gg'* getrieben und floss durch *g* aus, so lange die Temperatur des Wassers stieg. War die Temperatur constant geworden, so hörte das Ausfliessen auf, und das Volumen des ausgeflossenen Quecksilbers war gleich der Volumvergrösserung des erwärmten Wassers, während die Temperatur von $t_0$ auf $t_1$ gestiegen war. Wie man daraus die Ausdehnung der Flüssigkeit ableiten kann, ergibt sich folgendermassen. Ist $v_0$ das Volumen des Kupfercylinders bei der Temperatur $t_0$ und $s_0$ die Dichtigkeit der Flüssigkeit im Cylinder bei derselben Temperatur, so ist $v_0\ s_0$ das Gewicht der bei $t_0{}^0$ in dem Cylinder enthaltenen Flüssigkeit. Bedeuten $v_1$ und $s_1$ dasselbe bei der höhern Temperatur $t_1$, so ist $v_1\ s_1$ das Gewicht der bei dieser Temperatur noch im Cylinder vorhandenen Flüssigkeit. Die Differenz

$$v_0\ s_0 - v_1\ s_1$$

ist bei dem Erwärmen in den Kessel *BB* hinabgestiegen und hat dort das bei *g* ausgeflossene Quecksilber verdrängt. Ist das Gewicht des ausgeflossenen Metalles gleich $p$ und $\tau$ die Temperatur desselben im Kessel *BB*, so ist das Volumen des Quecksilbers, an dessen Stelle Wasser getreten ist,

$$\frac{p\,.\,(1+\alpha\,\tau)}{\delta},$$

wenn $\alpha$ den Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers und $\delta$ dessen Dichtigkeit bei $0^0$ bedeutet. Das Wasser hat beim Hinabsteigen in das untere Gefäss sofort die Temperatur $\tau$ des in demselben vorhandenen Quecksilbers, die durch ein eigenes an *BB* angebrachtes Thermometer gemessen wurde, angenommen. Nennen wir deshalb die Dichtigkeit des Wassers bei $\tau^0$ $s_\tau$, so ist

$$\frac{p\,(1+\alpha\tau)}{\delta}\,.\,s_\tau$$

das Gewicht des verdrängten Wassers, und darnach

$$v_0\ s_0 - v_1\ s_1 = \frac{p\,(1+\alpha\,\tau)}{\delta}\,.\,s_\tau\ \ldots.\ (A).$$

Setzen wir nun $t_0$ als $0^0$ voraus, und bezeichnen den Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeit von 0 bis $t_1$ mit $a_{t_1}$, von 0 bis $\tau$ mit $a_\tau$, so ist

$$s_1 = \frac{s_0}{1+t_1},\ s_\tau = \frac{s_0}{1+a_\tau}$$

und daraus

$$v_0 - \frac{v_1}{1+a_{t_1}} = \frac{p\,(1+\alpha\,\tau)}{\delta}\,.\,\frac{1}{1+a_\tau}$$

und setzen wir den cubischen Ausdehnungscoefficienten des Kupfers $k$

$$v_0 \left(1 - \frac{1 + k t_1}{1 + a_{t_1}}\right) = \frac{p\,(1 + \alpha\,\tau)}{\delta} \cdot \frac{1}{a_\tau} \ldots (B).$$

Ausser $p$ muss man demnach noch $v_0$, $k$ und $a_\tau$ kennen, um $a_{t_1}$ zu erhalten. $V_0$ wurde von Hirn direkt bestimmt, indem er bei einer Temperatur von 25°,6 den mit Wasser gefüllten Cylinder abwog und aus den von den frühern Beobachtern gelieferten Zahlen für das Volumen des Wassers zwischen 0° und 100° zunächst das Volumen des Gefässes bei 25°,6 berechnete. Mit dem bekannten Ausdehnungscoefficienten des Kupfers wurde daraus das Volumen $v_0$ berechnet. Für $a_\tau$ wurde, da die Temperatur des Kessels $BB$ stets nahe 30° war, ebenfalls der sich aus den frühern Ausdehnungsbeobachtungen ergebende Werth genommen. Durch einen direkten Versuch controlirte Hirn ausserdem den angenommenen Werth von $k$, indem er den mit Wasser gefüllten Apparat von 22°,74 bis 101°,78 erwärmte und das Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers bestimmte. Indem er die Dichtigkeit des Wassers bei diesen Temperaturen aus den Tabellen von Despretz nahm, hatte er nur die Gleichung ($A$), in der $v_0$ durch mit dem angenommenen Werthe von $k$ berechnete $v_{22,74}$ ersetzt wurde, nach $v_t$ aufzulösen. Er fand so für $k$ den Werth 0,00005024, während er zur Berechnung von $v_0$ für $k = 0{,}000051$ gesetzt hatte.

Hirn beobachtete in dieser Weise die Ausdehnung des Wassers von 101° bis 182°, indem er bei acht verschiedenen Temperaturen die bei einer Erwärmung von 101° an ausgeflossenen Quecksilbermengen bestimmte. Indem er zu diesen beobachteten Mengen dann jene addirte, welche nach den Despretz'schen Zahlen bei einer Erwärmung von 4° bis 101° ausgeflossen sein würde, hatte er alle Grössen, um die Ausdehnung des Wassers zu bestimmen. Es zeigte sich dann, dass zwischen 100° und 200° sich das Volumen des Wassers bezogen auf dasselbe bei 0° als 1 sehr genau wiedergeben liess durch eine Gleichung von der Form

$$v = 1 + at + bt^2 + ct^3 + dt^4,$$

worin waren

$a = 0{,}00010867875$; $b = 0{,}0000030073653$;
$c = 0{,}0000000028730422$; $d = -\,0{,}00000000000066645703$.

Für die Volumina des Wassers gibt Hirn folgende Zahlen

| | | | |
|---|---|---|---|
| 200° | 1,15899 | 140° | 1,07949 |
| 180° | 1,12678 | 120° | 1,05992 |
| 160° | 1,10149 | 100° | 1,04315 |

Es ist dabei zu beachten, dass bei allen Versuchen das Wasser unter dem Drucke von $10^m,5$ Quecksilber vermehrt um den Barometerstand sich befand, dass also die Ausdehnung unter einem viel höhern Drucke beobachtet ist als diejenige, welche den frühern Zahlen entsprach. Dass der Einfluss dieses Druckes indess verschwindend klein ist, ergibt sich aus dem zur Controle des Ausdehnungscoefficienten des Kupfers angestellten Versuch.

## §. 9.

**Ausdehnung anderer Flüssigkeiten.** Despretz, Pierre, Kopp und Hirn haben ihre Versuche über die Ausdehnung auf eine ganze Reihe von Flüssigkeiten ausgedehnt, Despretz[1]) besonders hat Salzlösungen und wasserhaltigen Alkokol genauer untersucht. Für alle diese Flüssigkeiten, deren Hauptbestandtheil Wasser ist, findet er ebenfalls ein Maximum der Dichtigkeit, aber bei niedrigerer Temperatur, und zwar gibt er an, dass die Vertiefung der Temperatur der stärksten Zusammenziehung nahezu proportional sei der Menge des fremden dem Wasser hinzugefügten Stoffes. Um ein Beispiel anzuführen erwähnen wir, dass eine Lösung von 7,4 Gewichtstheilen Alkohol in 100 Wasser das Maximum der Dichtigkeit bei 2°,3; eine Lösung von 1,25 Theilen Kochsalz und 100 Wasser das Dichtigkeitsmaximum bei 1,2, also um 2°,8 tiefer hat als reines Wasser; löst man die doppelte Menge Salz in derselben Wassermenge, so wird die Temperatur des Dichtigkeitsmaximum wieder 2°,8 tiefer, sie wird 1,6 — 1,7 Grad unter 0.

Keine der vielen andern Flüssigkeiten, welche Kopp und Pierre untersucht haben, zeigt ein ähnliches Verhalten, alle dehnen sich in den untersuchten Temperaturintervallen beim Erwärmen stetig aus. Nach den Untersuchungen sowohl von Kopp[2]) und Pierre[3]), welche die Ausdehnung der verschiedenen Flüssigkeiten bis in die Nähe ihrer Siedepunkte beobachteten, als nach den Versuchen von Hirn[4]), welcher in der im vorigen §. besprochenen Weise die Ausdehnung einer Anzahl Flüssigkeiten in weit höhere Temperaturen verfolgte, lässt sich das Volum der Flüssigkeiten durch eine Gleichung von der Form

$$v_t = 1 + at + bt^2 + ct^3 + dt^4$$

darstellen, in welcher bis zum Siedepunkte der Flüssigkeiten $d$ im allgemeinen gleich Null gesetzt werden kann, so dass bis dahin eine Gleichung mit drei von der Temperatur abhängigen Gliedern ausreicht. In nachfolgender Tabelle sind die meisten der Ausdehnungscoefficienten, welche oben genannte Experimentatoren bestimmt haben, zusammengestellt, ausserdem ist hier sofort die Dichtigkeit der Flüssigkeiten angegeben. Die Reihenfolge ist alphabetisch.

---

1) *Despretz,* Annales de chim. et de phys. T. LXX.

2) *Kopp,* Poggend. Ann. Bd. LXXII. Liebig's Ann. Bd. XCIII, XCIV, XCV, XCVIII.

3) *Pierre,* Annales de chim. et de phys. 3. Sér. T. XV, XIX, XX, XXI, XXXI, XXXIII.

4) *Hirn,* Annales de chim. et de phys. 4. Sér. T. X.

**Tabelle der Ausdehnungscoefficienten der Flüssigkeiten**

$$v_t = (1 + at + bt^2 + ct^3) . v_0.$$

| Namen Flüssigkeiten | Dichte bei 0° | $a$ | $b$ | $c$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|
| n | 0,81440 | 0,00134810 | 0,0000026090 | 0,0000000115592 | Kopp |
| lchlorid | 1,1305 | 0,001315 | 0,0000033706 | — | „ |
| lalkohol | 0,80950 | 0,00104139 | 0,0000007836 | 0,00000017618 | „ |
| läther | 0,73658 | 0,00148026 | 0,00000350316 | 0,00000027007 | „ |
| l, ameisensaures | 0,94474 | 0,00136446 | 0,00000013538 | 0,000000039248 | „ |
| benzoesaures | 1,(657 | 0,00093094 | 0,00000006343 | 0,0000000049928 | „ |
| bernsteinsaur. | 1,0718 | 0,0010088 | 0,00000033282 | 0,00000000517 | „ |
| buttersaures | 0,90412 | 0,00117817 | 0,0000013093 | 0,00000000956 | „ |
| essigsaures | 0,91046 | 0,0012738 | 0,000021914 | 0,00000011797 | „ |
| kohlensaures | 0,9998 | 0,0011711 | 0,00000052596 | 0,000000009852 | „ |
| oxalsaures | 1,1016 | 0,0010688 | 0,0000008417 | 0,000000004725 | „ |
| propionsaures | 0,9231 | 0,0012860 | 0,00000051386 | 0,00000017305 | „ |
| salpetersaures | 1,1322 | 0,0011290 | 0,0000047915 | 0,00000018413 | „ |
| zimmtsaures | 1,0656 | 0,0008109 | 0,00000064016 | 0,000000001437 | „ |
| lbromid | 1,4733 | 0,001337627 | 0,00000150134 | 0,00000016900 | Pierre |
| lchlorid | 0,9214 | 0,00157458 | 0,0000028136 | 0,00000015698 | „ |
| ljodid | 1,9754 | 0,00114225 | 0,0000019638 | 0,000000006206 | „ |
| lsulfid | 0,8367 | 0,00119642 | 0,0000018065 | 0,000000007882 | „ |
| yd | 0,80092 | 0,0015464 | 0,0000069745 | — | Kopp |
| ensäure | 1,2227 | 0,00099269 | 0,00000062514 | 0,000000005965 | „ |
| alkohol | 0,8248 | 0,000972 | 0,0000008565 | 0,000000020218 | „ |
| , benzoesaures | 1,0039 | 0,00082495 | 0,00000073035 | 0,000000001283 | „ |
| essigsaures | 0,8837 | 0,0011501 | 0,00000009046 | 0,000000013015 | „ |
| valeriansaures | 0,8793 | 0,0010317 | 0,00000008325 | 0,000000007689 | „ |
| bromid | 1,1657 | 0,001023212 | 0,0000019068 | 0,000000001975 | Pierre |
| chlorid | 0,8958 | 0,001171549 | 0,0000035007 | 0,000000013537 | „ |
| jodid | 1,4676 | 0,0009650 | 0,0000012314 | 0,000000002411 | Kopp |
| mercaptan | 0,8548 | 0,0010325 | 0,0000017259 | 0,000000001531 | „ |
| . | 1,0361 | 0,0008173 | 0,00000091900 | 0,000000000627 | „ |
| ealkohol | 1,0628 | 0,0007873 | 0,00000051299 | 0,000000002725 | „ |
| l | 0,89911 | 0,00117626 | 0,00000127755 | 0,000000008065 | „ |
| ylchlorid | 1,2324 | 0,00085893 | 0,00000044219 | 0,000000002714 | „ |
| mandelöl | 1,0636 | 0,0009402 | 0,00000082045 | 0,000000008060 | „ |
| | 3,1872 | 0,00103818 | 0,0000017114 | 0,000000005447 | Pierre |
| rsäure | 0,98862 | 0,0010461 | 0,0000005624 | 0,000000005420 | Kopp |
| | 0,7135 | 0,0012125 | 0,0000027930 | 0,000000016297 | „ |
| al | 1,5183 | 0,0009545 | 0,0000022139 | 0,000000056392 | „ |
| kohlenstoff | 1,6490 | 0,0008965 | 0,0000020366 | 0,000000007483 | Pierre |
| . Chlorkohlenst. | 1,6298 | 0,0011838 | 0,0000008988 | 0,000000013490 | „ |
| oform | 1,5252 | 0,001107146 | 0,0000046647 | 0,000000017432 | „ |
| schwefel | 1,7055 | 0,0009591 | 0,00000003818 | 0,000000007318 | Kopp |
| ol | 0,9832 | 0,0008415 | 0,0000002222 | 0,000000003484 | „ |
| l | 0,8778 | 0,0009406 | 0,0000003808 | 0,000000004866 | „ |
| säure | 1,0969 | 0,00105307 | 0,0000018389 | 0,000000000791 | „ |
| ylalkohol | 0,8142 | 0,0011342 | 0,0000013635 | 0,000000008741 | „ |

| Namen der Flüssigkeiten | Dichte bei 0° | $a$ | $b$ | $c$ | Beobacht |
|---|---|---|---|---|---|
| Methyl, ameisensaur. | 0,9984 | 0,0014055 | 0,0000017131 | 0,000000045947 | Kopp |
| „ benzoesaures | 1,1026 | 0,0008939 | 0,0000008529 | 0,00000002593 | „ |
| „ buttersaures | 0,92098 | 0,00119565 | 0,0000018103 | 0,00000009829 | „ |
| „ essigsaures | 0,9562 | 0,0012779 | 0,0000039471 | 0,00000003639 | „ |
| „ salycilsaures | 1,1969 | 0,0008436 | 0,0000004008 | 0,00000002550 | „ |
| „ valeriansaur. | 0,9015 | 0,00112115 | 0,0000017044 | 0,00000005862 | „ |
| Methylbromid | 1,6644 | 0,00141520 | 0,0000033153 | 0,00000011380 | Pierre |
| Methylcyanid | 0,8347 | 0,0012118 | 0,0000017780 | 0,00000015322 | Kopp |
| Methyljodid | 2,1992 | 0,00119959 | 0,0000021633 | 0,00000010051 | Pierre |
| Nitrobenzol | 1,2002 | 0,0008263 | 0,0000005225 | 0,00000001378 | Kopp |
| Olivenöl | | 0,000798 | −0,0000007726 | 0,00000008274 | „ |
| Phenol | | 0,000674 | 0,0000017210 | 0,00000000504 | „ |
| Phenylcyanid | 1,0230 | 0,0009338 | 0,0000003072 | 0,00000005796 | „ |
| Propionsäure | 1,0161 | 0,0011003 | 0,0000002181 | 0,00000006979 | „ |
| Schwefelkohlenstoff | | 0,00113980 | 0,0000013706 | 0,00000019122 | Pierre |
| Schwefelsäure mit Wasser sp. Gew. 1,755 | 1,755 | 0,0006260 | −0,0000004883 | 0,00000002794 | Kopp |
| Senföl | 1,0282 | 0,0010713 | 0,0000000327 | 0,00000007357 | „ |
| Terpentinöl | | 0,0009003 | 0,0000019595 | 0,00000004499 | „ |
| Valeriansäure | 0,9555 | 0,0010476 | 0,0000024001 | 0,00000008246 | „ |

Die Grenzen, innerhalb deren diese Zahlen gelten, sind im allgemeinen 0° und der Siedepunkt der betreffenden Flüssigkeit. Die Zahlen von Hirn, welche für einige Flüssigkeiten viel höher reichen, sind folgende:

1. Alkohol bis 160°.

$a = 0{,}00073892265 \qquad b = 0{,}00001055235$

$c = 0{,}0000000092480842 \qquad d = 0{,}000000000404135 67$

2. Aether bis 120°.

$a = 0{,}0013489059 \qquad b = 0{,}0000065537$

$c = -\,0{,}000000034490756 \quad d = 0{,}00000000033772062.$

3. Terpentinöl bis 160°.

$a = 0{,}00068661346 \qquad b = 0{,}0000050019897$

$c = -0{,}000000025536316 \quad d = 0{,}000000000069055495.$

4. Schwefelkohlenstoff bis 150°.

$a = 0{,}0011680559 \qquad b = 0{,}0000016489598$

$c = 0{,}00000000081119062 \quad d = 0{,}000000000060946589.$

5. Zweifach Chlorkohlenstoff bis 150°.

$a = 0{,}0010671883 \qquad b = 0{,}0000035651378$

$c = -\,0{,}00000001494281 \quad d = 0{,}000000000085182318$

Es ergibt sich somit, dass für alle Flüssigkeiten, soweit jetzt die Versuche reichen, die Ausdehnung mit steigender Temperatur beträchtlich zunimmt, und zugleich, dass diese Zunahme für die verschiedenen Flüssigkeiten eine

sehr verschiedene sein kann. Selbst Flüssigkeiten von gleicher Zusammensetzung, wie die metameren buttersaures Aethyl und valeriansaures Methyl oder propionsaures Aethyl und buttersaures Methyl zeigen ganz verschiedene Ausdehnungscoefficienten.

## §. 10.

**Cubische Ausdehnung der festen Körper.** Wir haben bereits im Anfange des §. 7 darauf hingewiesen, dass die sicherste Methode zur Bestimmung der cubischen Ausdehnung eines Gefässes die Berechnung derselben aus der beobachteten scheinbaren Ausdehnung einer im Gefässe enthaltenen Flüssigkeit und der bekannten absoluten Ausdehnung der Flüssigkeit ist. Ist $\gamma_t$ der cubische Ausdehnungscoefficient des Gefässes von 0 bis $t$, $\alpha_t$ derjenige der Flüssigkeit und $\varDelta_t$ die scheinbare Ausdehnung der Flüssigkeit, so sind die 3 Grössen durch die Gleichung verknüpft

$$\alpha_t = \gamma_t + \varDelta_t + \gamma_t \varDelta_t,$$

oder mit hinreichender Genauigkeit

$$\alpha_t = \gamma_t + \varDelta_t$$
$$\gamma_t = \alpha_t - \varDelta_t.$$

Mit Hülfe der bekannten Ausdehnung des Quecksilbers haben Dulong und Petit, sowie Regnault die in der Tabelle über die Ausdehnung der festen Körper angeführten Werthe für die Glasausdehnung erhalten, und erstere den Nachweis geliefert, dass die Ausdehnung des Glases in höhern Temperaturen merklich rascher zunimmt, als die mit dem Quecksilberthermometer bestimmte Temperatur. Um dieses nachzuweisen, hatten sie nur die bei verschiedenen Temperaturen $t$ erhaltenen Werthe $\gamma_t$ durch die Temperaturen $t$ zu dividiren, also die mittlern Ausdehnungscoefficienten bei einer Temperaturerhöhung von $0^0$ auf $t^0$ zu bestimmen. Das Wachsen dieser Werthe beweist dann die Zunahme dieser Ausdehnung.

Ein ähnliches Verfahren wandten Dulong und Petit zur Bestimmung der Ausdehnung des Eisens, Kupfers, Platins, Dulong und Mitscherlich zur Bestimmung der cubischen Ausdehnung des Kalkspathes an. Die zu untersuchenden Körper, deren Volumen bei $0^0$ bekannt war oder aus ihrem Gewicht und ihrer Dichtigkeit bei $0^0$ bestimmt wurde, wurden in eine an ihrem einen Ende verschlossene Glasröhre gebracht, und dann das andere Ende der Glasröhre in eine sehr enge Röhre ausgezogen. Der Apparat wurde dann bei $0^0$ vollständig mit Quecksilber gefüllt und gewogen. Subtrahirt man von dem Gesammtgewicht dasjenige des in dem Glase enthaltenen Körpers, sowie das Gewicht des Gefässes, so erhält man das Gewicht des in dem Gefässe enthaltenen Quecksilbers; das Volumen dieses Quecksilbers gibt uns den von dem zu untersuchenden Körper nicht ausgefüllten Raum, addiren wir dazu das Volumen des Körpers, so erhalten wir den gesammten Rauminhalt des Gefässes. Darauf

wird der Apparat bis zur Temperatur $t$ erwärmt und das Gewicht des ausgeflossenen oder zurückbleibenden Quecksilbers bestimmt. Man kann dann aus dem bekannten Ausdehnungscoefficienten des Gefässes und des Quecksilbers den bei der Temperatur $t$ von dem zu untersuchenden Körper eingenommenen Raum, somit, da der bei $0^0$ von ihm eingenommene Raum bekannt ist, den Ausdehnungscoefficienten desselben bestimmen. Ist nämlich $v_0$ der Cubikinhalt des Gefässes bei der Temperatur $0^0$ und $\gamma_t$ sein cubischer Ausdehnungscoefficient von $0^0$ bis $t^0$; ist ferner $p$ das Gewicht, $s$ die Dichtigkeit, $\beta_t$ der cubische Ausdehnungscoefficient des zu untersuchenden Körpers von $0^0$ bis $t^0$ und ist schliesslich $p_0$ das Gewicht des Quecksilbers bei $0^0$, $\pi$ dasjenige des ausgeflossenen, $\sigma$ die Dichtigkeit des Quecksilbers bei $0^0$ und $\alpha_t$ der Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers von $0^0$ bis $t^0$, so ist

$$\frac{p}{s} + \frac{p_0}{\sigma} = v_0$$

und

$$\frac{p}{s}(1 + \beta_t) + \frac{p_0 - \pi}{\sigma}(1 + \alpha_t) = v_0 (1 + \gamma_t) = \left(\frac{p}{s} + \frac{p_0}{\sigma}\right)(1 + \gamma_t),$$

woraus $\beta_t$ leicht zu berechnen ist.

Diese Methode ist zunächst nur für solche Körper anzuwenden, welche vom Quecksilber nicht amalgamirt werden; um sie auch für diejenigen Metalle brauchbar zu machen, welche, wie Kupfer, vom Quecksilber angegriffen werden, gebrauchten Dulong und Petit die Vorsicht, dieselben mit einer dünnen Oxydschicht zu überziehen. Dadurch wird die Ausdehnung der Körper natürlich nicht geändert[1]).

In anderer Weise hat Matthiessen direkt die cubische Ausdehnung der festen Körper bestimmt; er benutzt dazu die in §. 8 besprochene von Hällström zur Bestimmung der Ausdehnung des Wassers angewandte Methode. Der Körper, dessen cubische Ausdehnung bestimmt werden soll, wird in destillirtem Wasser von verschiedenen Temperaturen abgewogen. Der Gewichtsverlust des Körpers im Wasser gegenüber dem Gewichte desselben in der Luft dividirt durch die Dichtigkeit des Wassers bei der betreffenden Temperatur gibt dann direkt das Volumen des Körpers bei den verschiedenen Temperaturen und damit den Ausdehnungscoefficienten desselben. Wir haben die von Matthiessen erhaltenen Resultate bereits im §. 5 angeführt und mit den von Fizeau erhaltenen verglichen. Der Unterschied zwischen den Werthen von Fizeau und Matthiessen beweist, dass die im §. 8 gemachten Bemerkungen über die Fehler dieser Methode berechtigt sind; der Vorzug, den diese Methode gegenüber den ältern hatte, mit kleinen Stücken des zu untersuchenden Körpers operiren zu können, verschwindet gegen die Fizeau'sche Methode, welche mit noch kleinern Stücken die schärfsten Messungen gestattet.

---

1) *Dulong* und *Petit*, Annales de chim. et de phys. T. VII.

## §. 11.

**Ausdehnung der Gase.** Die Ausdehnung der Gase und besonders der atmosphärischen Luft ist von einer sehr grossen Zahl von Physikern untersucht worden. Die sämmtlichen ältern Versuche[1]) lieferten jedoch aus dem Grund unbrauchbare Resultate, weil bei denselben nicht darauf geachtet wurde, dass die dem Versuche unterworfenen Gase vollständig trocken waren. Die am genauesten mit den neueren Resultaten übereinstimmenden Zahlen erhielten Lambert, De Lüc und T. Mayer, von denen die beiden Ersten die Ausdehnung der trocknen Luft von 0° bis zum Siedepunkte zu 0,375 resp. 0,372, der Letztere nach zwei verschiedenen Methoden einmal 0,3755, ein andermal 0,3656 des bei 0° von der Luft eingenommenen Raumes bestimmten.

Der Erste, welcher diesen Fehler in der Bestimmung der Ausdehnung der Gase mit Sorgfalt zu vermeiden suchte, welcher wohlgetrocknete Luft anwandte, war Gay-Lussac. Derselbe stellte zwei Versuchsreihen über die Ausdehnung der Gase an, deren erste[2]) nicht ganz zuverlässig war, weil Gay-Lussac nicht angab, ob er die Ausdehnung des Glases berücksichtigt hatte. Die zweite[3]) war mit noch grösserer Sorgfalt angestellt und bei dieser wurden alle Umstände gehörig berücksichtigt. Die von Gay-Lussac bei dieser Untersuchung benutzte Methode war der von uns bei der Untersuchung der Ausdehnung der Flüssigkeiten beschriebenen ähnlich, er beobachtete die scheinbare Ausdehnung der Luft in einer Thermometerröhre und berechnete aus dieser und der bekannten Ausdehnung des Glases die wahre Ausdehnung der Luft.

Zu dem Ende füllte Gay-Lussac eine Glaskugel, an welcher sich ein langes, enges, mit einer Theilung versehenes Rohr befand, und deren Volumen genau bestimmt und mit dem Volumen, welches zwischen je zwei Theilstrichen der Röhre enthalten war, verglichen war, mit Quecksilber, und kochte sie zur Vertreibung aller Luft und aller Feuchtigkeit aus. Um dann das Gefäss mit vollkommen trockener Luft zu füllen, wurde an das offene Ende des Rohres ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr befestigt, so dass in den Apparat nur Luft eindringen konnte, welche durch das Chlorcalciumrohr hindurchgestrichen war. Es wurde dann ein feiner Draht in die enge Röhre hineingebracht und durch Bewegung desselben bewirkt, dass das Quecksilber aus dem Apparat herausfiel. Das herausfallende Quecksilber wurde dann durch die trockne Luft ersetzt. War so der Apparat mit trockner Luft gefüllt, so wurde in die enge Röhre ein Quecksilbertropfen eingebracht, welcher dazu diente, die Luft abzusperren und das Volumen der abgesperrten Luft zu bestimmen.

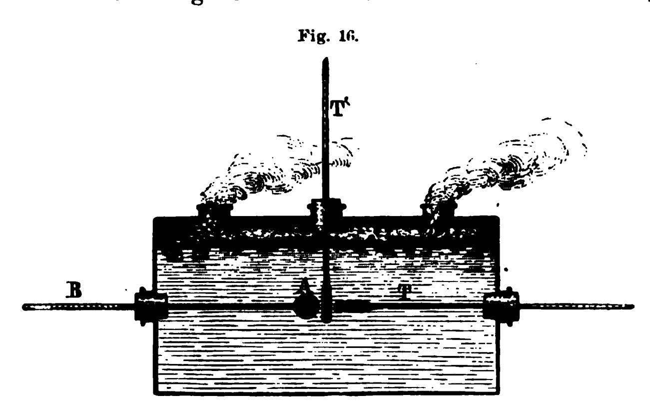
1) Man sehe Gehler's Physik. Wörterbuch II. Aufl. Bd. I. Art. Ausdehnung. Auch Gilbert's Annalen Bd. XXII. p. 257.

2) *Gay-Lussac,* Annales de chimie etc. par Guyton de Morveau etc. T. XLIII, Gilbert's Annalen XII.

3) *Gay-Lussac,* Biot Traité de Physique I. p. 182. Paris 1816. Auch in Fechner's Uebersetzung von Biot, Précis élém. de physique experimentale Bd. I. Leipzig 1828.

Die so vorgerichtete Röhre wurde dann, wie Fig. 16 *AB* zeigt, hori in einem Kasten befestigt, welcher zunächst mit schmelzendem Eise gefüll Die Beobachtung der Temperatur geschah mit den beiden Quecksilberth metern *T* und *T'*, von denen das erste horizontal und in gleicher Höh *AB*, das andere vertical und so eingesetzt war, dass das Gefäss mit der des Apparates *AB* sich in gleicher Höhe befand.

Fig. 16.




Es wurde nun der Stand des Quecksilberindex beobachtet, wenn di Luft gefüllte Röhre die Temperatur $0^0$ angenommen hatte, und so das Vol bestimmt, welches die in dem Apparate abgesperrte Luft bei der Temp des schmelzenden Eises und unter dem gerade vorhandenen Luftdruc nahm. Dasselbe sei $V_0$. Der Apparat wurde dann mit Wasser gefüll einen Ofen gestellt und erhitzt; durch einen im Kasten befindlichen R wurde das Wasser stetig bewegt und dadurch bewirkt, dass die Temp überall dieselbe war. Die in der Kugel *A* sich ausdehnende Luft trieb den Quecksilberindex vor sich her, bis der Druck der innern Luft w gleich dem äussern Luftdrucke war, so dass der Index wieder das Volum der Luft bei der Temperatur *t* und unter dem Drucke der äussern Lu zeigte. Ist nun der äussere Luftdruck während des Versuches unge geblieben, so würde, wenn wir mit $\alpha_t$ den Ausdehnungscoefficienten de bezeichnen,

$$V' = V_0 (1 + \alpha_t)$$

sein, wenn sich das Volumen des Gefässes nicht geändert hätte. Da nu das durch den Quecksilberindex angezeigte Volumen $V'$ in Folge der Gl dehnung sich vergrössert hat, so wird, wenn wir mit $\beta$ den cubischen dehnungscoefficienten des Glases bezeichnen,

$$V'(1 + \beta t) = V_0 (1 + \alpha_t)$$

$$\alpha_t = \frac{V'(1 + \beta t) - V_0}{V_0}.$$

Hat sich während der Versuche der äussere Luftdruck geändert, so auch diese Aenderung in Rechnung gezogen werden, d. h. das beoba

Volumen $V'$ auf den Druck reducirt werden, bei welchem das Volumen $V_0$ bestimmt wurde. War demnach bei der Bestimmung des Volumens $V_0$ der Barometerstand $H$, bei derjenigen von $V'$ aber $h$, so würde unter übrigens unveränderten Verhältnissen das Volumen $V'$ unter dem frühern Drucke $H$ sein

$$V'' = V' \cdot \frac{H}{h}.$$

Durch eine grosse Reihe von Versuchen bestimmte Gay-Lussac den Ausdehnungscoefficienten der trocknen Luft von 0 bis 100 zu 0,375; er erhielt also den bereits von Lambert und Mayer gefundenen Werth.

Gay-Lussac dehnte seine Versuche auch auf eine Anzahl anderer Gase aus, und gelangte zu dem Resultate, dass sich alle Gase ganz gleichmässig von 0° bis 100° um 0,375 ihres Volumens ausdehnten.

Der von Gay-Lussac ausgesprochene Satz, dass alle Gase durch Erwärmung sich gleichmässig ausdehnen, sowie der von ihm als Ausdehnungscoefficient angegebene Werth wurde allgemein als feststehend angenommen, besonders da Dulong und Petit später angaben, dass sie ebenfalls denselben Werth gefunden hätten. Dulong und Petit hatten nicht besondere Versuche zum Zwecke der Bestätigung angestellt, sondern leiteten dieses Resultat her aus Vergleichungen eines Luftthermometers mit einem Quecksilberthermometer bei Gelegenheit ihrer Untersuchung über die absolute Ausdehnung des Quecksilbers. Sie wandten einen dem Gay-Lussac'schen im Princip ähnlichen Apparat an, um die Ausdehnung der Luft zu beobachten und bestimmten die Temperaturen, indem sie die bei irgend einer Temperatur beobachtete Ausdehnung $\alpha_t$ durch 0,00375 dividirten. Die Uebereinstimmung der so berechneten Temperatur mit der am Quecksilberthermometer beobachteten bis zu 100° lieferte ihnen den Beweis für die Richtigkeit des von Gay-Lussac angegebenen Werthes.

Die Richtigkeit des Ausdehnungscoefficienten 0,375 wurde für die trockne Luft zuerst bestritten von Rudberg[1]), und zwar bestimmten ihn ähnliche Beobachtungen, als diejenigen waren, welche Dulong und Petit eine Bestätigung dieser Zahl gegeben, daran zu zweifeln. Er untersuchte daher die Ausdehnung der trocknen Luft neuerdings und zwar nach zwei wesentlich von der Gay-Lussac'schen und von einander verschiedenen Methoden, und fand dieselbe bedeutend kleiner, nämlich 0,365 anstatt 0,375. Durch diese Versuche veranlasst, unternahmen darauf zu gleicher Zeit Magnus[2]) und Regnault[3]) nach denselben Methoden eine Revision des Ausdehnungscoefficienten der Gase und fanden für die Ausdehnung der trocknen Luft von 0° bis 100° fast denselben Werth wie Rudberg.

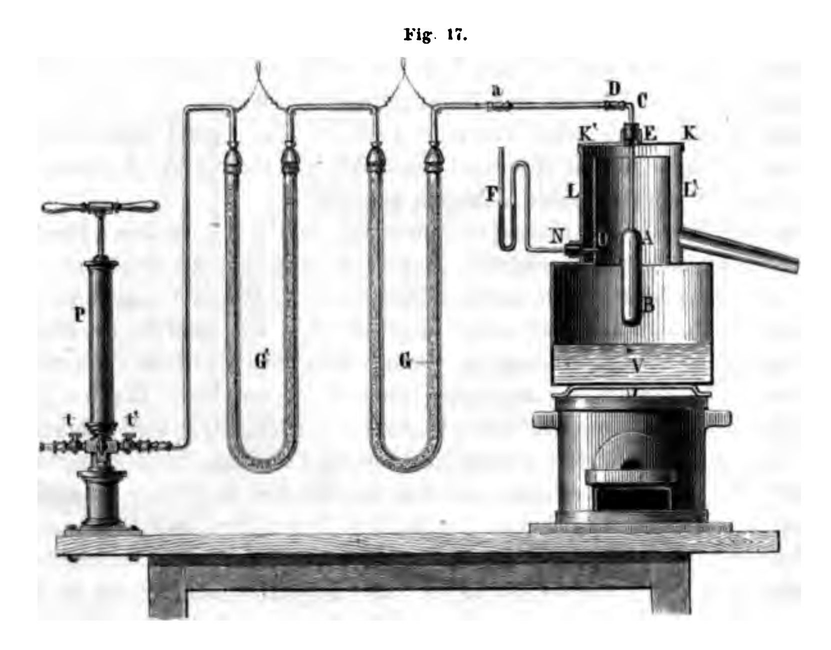
---

1) *Rudberg,* Poggend. Ann. Bd. XLI und XLIV.
2) *Magnus,* Poggend. Ann. Bd. LV.
3) *Regnault,* Relation des expériences cet. Mém. de l'Acad. T. XXI. Poggend. Ann. Bd. LV und LVII.

Die erste der von Rudberg angewandten Methoden ist ähnlich derje welche wir im §. 4 als Construction des Luftthermometers beschriebe Anordnung der Versuche in der ihnen von Regnault gegebenen Fo folgende.

Ein cylindrisches Glasgefäss $AB$ (Fig. 17) wurde mit einem Thermo rohr $AC$ versehen, welches bei $C$ in einem rechten Winkel umgeboge

Fig. 17.




Dasselbe wurde dann mittels eines Pfropfens $E$ in ein Kochgefäss $KK'$ gesetzt, welches dieselbe Einrichtung hatte, als das von uns zur Bestim des Siedepunktes (§. 2) angewandte Gefäss. Das Wasser in dem Gefä wurde dann in lebhaftes Kochen versetzt, und nun das offene Ende des mometerrohres $AC$ mit einem Trockenapparate in Verbindung geb Letzterer bestand aus den beiden Uförmig gebogenen Röhren $G$, $G'$, jede ungefähr 1 Meter lang und 2 Centimeter weit war. Die Röhren sind ständig mit Brocken von Bimsstein gefüllt, welche mit concentrirter Sch säure imprägnirt sind. Die Röhren stehen unter sich sowie einerseit dem Gefäss $AB$, andererseits mit einer kleinen Handluftpumpe $P$ in bindung. Man pumpt dann das Gefäss $AB$ 30 bis 40 Mal nach einander lichst vollständig aus und lässt nach jedem Auspumpen, indem ma Hähne der Pumpe öffnet, langsam die Luft, welche in dem Trockena von aller Feuchtigkeit befreit wird, wieder in das Gefäss $AB$ zurückk Nach dem letzten Auspumpen lässt man dann die Hähne ganz offen u den Apparat noch etwa $^1/_2$ Stunde zusammenstehen, während ma Wasser in $V$ immer lebhaft kochen lässt. Dann öffnet man zuers

Kautschukverbindung $a$ und nach einiger Zeit die Verbindung $D$ und schmilzt mit einer Stichflamme die Spitze des Thermometerrohres zu. Zugleich beobachtet man dann den Barometerstand. Das Gefäss $ABC$ ist dann bei der Temperatur $T$ des Dampfes und dem beobachteten Barometerstande mit trockner Luft gefüllt.

Das Gefäss $AB$ wird dann aus dem Kochapparat herausgenommen und in dem Gestell (Fig. 18) befestigt. Dasselbe besteht aus einer kreisförmigen Platte $EE'$, welche in ihrer Mitte eine Oeffnung $O$ hat, und durch drei Ständer $P$, $P'$, $P''$ getragen wird. Der grössern Festigkeit wegen sind die drei Füsse unten durch einen Metallring verbunden. Um die Oeffnung $O$ herum stehen symmetrisch drei schiefe Metallstifte, oben mit kleinen eingeschraubten Kugeln versehen. Auf diesen Kugeln ruht der Behälter $AB$, während das Rohr $AC$ durch die Oeffnung $O$, in welcher es mit einem Propfen befestigt ist, nach unten hervorragt. Mit der Schraube $V$, welche durch den beweglichen Querbalken $MN$ geht, wird das Gefäss noch mehr befestigt. Das Gefäss wird nun so aufgestellt, dass der jetzt horizontale Theil $D$ des Rohres $AC$ gerade gegen den Fuss $P'$ hinsieht. An diesem befindet sich ein kleiner Querriegel $mn$, welcher vertical an $P'$ auf- und abgeschoben werden kann, und einen vertical nach unten gehenden Stift $nK$ trägt. Unten an dem Stifte befindet sich ein kleiner eiserner, mit weichem Wachs gefüllter Löffel, den man mit Hülfe der verticalen Verschiebung von $mn$ und der horizontalen von $nK$ der Spitze $D$ des Rohres $AC$ gerade gegenüber stellt, so dass eine kleine Vorwärtsbewegung des Löffels die Spitze in das weiche Wachs eindrücken würde.

Fig. 18.




Hierauf bringt man den Apparat über eine Schale mit Quecksilber, so dass Spitze und Löffel ungefähr 5—6 Centimeter tief in das Quecksilber eintauchen; dann bricht man die Spitze, welche vorher durch einen Feilstrich geritzt ist, unter Quecksilber mit einer kleinen Zange ab, und das Quecksilber steigt sofort in den abgekühlten Behälter; diesen umgibt man dann mit Schnee oder feingestossenem Eis und lässt den Apparat, damit er sich sicher auf $0^0$ abkühlt, eine Zeit lang stehen. Ist das geschehen, so drückt man den Löffel an die Spitze fest, verschliesst die Spitze so und notirt sodann den Barometerstand.

In dem Behälter findet sich jetzt dieselbe Luft, welche in dem Augenblicke in ihm war, als die Spitze zugeschlossen wurde, aber bei der Temperatur $0^0$ und unter einem andern Drucke; ihr Volumen, welches vorher

das des ganzen Gefässes bei der Temperatur 100° war, ist daher jetzt ein anderes; die Vergleichung der Volumina unter demselben Druck liefert uns daher die Ausdehnung der Luft bei der Temperaturerhöhung vom Gefrierpunkte bis zum Siedepunkte.

Um das Volumen der Luft bei 0° und dem Drucke der Atmosphäre zu bestimmen, bedarf es zunächst der Beobachtung des Druckes, unter welchem die Luft bei 0° steht, derselbe ist gleich der Differenz des Barometerstandes und der gehobenen Quecksilbersäule im Gefässe über das Niveau des Quecksilbers in der untern Schale. Letztere erhält man entweder, indem man direkt die Oberfläche des Quecksilbers in dem Gefässe und in der Schale mit dem Kathetometer visirt, oder indem man den Stift $t$, dessen Länge genau bestimmt ist, hinabschraubt, bis er die Oberfläche des Quecksilbers berührt, dann den Höhenunterschied zwischen der obern Spitze und dem Quecksilber im Gefässe bestimmt und dazu dann die Länge des Stifts addirt. Man kann zu diesen Operationen das Eis, welches das Gefäss umhüllte, forträumen und warten, bis der Apparat die Temperatur der Umgebung angenommen hat, da die Luft in dem Gefässe sich nicht mehr ausdehnen kann, wenn die Spitze verschlossen ist.

Darauf nimmt man das Gefäss $AB$ mit dem gehobenen Quecksilber fort und wiegt dasselbe; füllt es dann in der schon mehrfach angegebenen Weise ganz mit Quecksilber bei der Temperatur 0° und wiegt es wieder. Die Gewichtsdifferenz bei diesen beiden Wägungen liefert uns das Volumen, welches die vorhin in dem Apparate enthaltene Luft bei 0° einnahm, und das Gewicht des Quecksilbers bei 0° das Volumen des Gefässes bei 0°.

Schliesslich bestimmt man dann noch den Ausdehnungscoefficienten des Gefässes nach der von Dulong und Petit angewandten Methode und hat so alles, um die Ausdehnung der Luft zu berechnen.

Ist nämlich $P$ das Gewicht und $s$ die Dichtigkeit des Quecksilbers, welches das Gefäss bei 0° füllte, so ist der Quotient dieser beiden Grössen das Volumen des Apparates bei 0°; ist ferner $\beta$ der cubische Ausdehnungscoefficient des Gefässes und $T$ die Temperatur der unter dem Barometerstand $H$ in dem Momente, als die Spitze zugeschmolzen wurde, aus dem siedenden Wasser entweichenden Dämpfe, so ist

$$\frac{P}{s}(1 + \beta T)$$

das Volumen des Gefässes oder der in ihm unter dem Drucke $H$ und bei der Temperatur $T$ abgesperrten Luft. Ist nun $\alpha$ der Ausdehnungscoefficient der Luft für 1° C., so wird bei 0° und unter demselben Drucke das Volumen dieser Luft sein

$$\frac{P}{s} \cdot \frac{1 + \beta T}{1 + \alpha T},$$

da bei der Abkühlung auf 0° diese Luft sich im Verhältniss von $1 + \alpha T$ zu 1 zusammenzieht.

Die Beobachtung liefert uns nun dieses Volumen in der Gewichtsdifferenz des Quecksilbergewichtes $P$, welches den Apparat bei $0^0$ füllte und des Gewichtes $p$, welches in Folge des äussern Luftdruckes in den abgekühlten Apparat eingetreten war, es ist

$$\frac{P-p}{s}.$$

Dieses Volumen nahm die in dem Apparate eingeschlossene Luft jedoch bei einem andern Drucke, $H' - h$, ein, wenn wir mit $H'$ den Barometerstand bezeichnen in dem Momente, als die untere Spitze mit Wachs verklebt wurde und mit $h$ die Höhe der in den Apparat gehobenen Quecksilbersäule. Nach dem Mariotte'schen Gesetze haben wir daher

$$\frac{P}{s}\,\frac{1+\beta T}{1+\alpha T} : \frac{P-p}{s} = H'-h : H,$$

und daraus

$$1 + \alpha\,.\,T = \frac{P(1+\beta T)\,.\,H}{(P-p)\,(H'-h)}.$$

Nach dieser Methode erhielt Rudberg als das Mittel aus 15 Beobachtungen die angegebene Zahl 0,365 für 100 . $\alpha$, und Regnault in zwei ausgedehnten Versuchsreihen, in deren einer die Capacität des Apparates circa 66, in deren anderer sie 350—400 Cubikcentimeter war, aus 32 Versuchen die Zahl 0,3663.

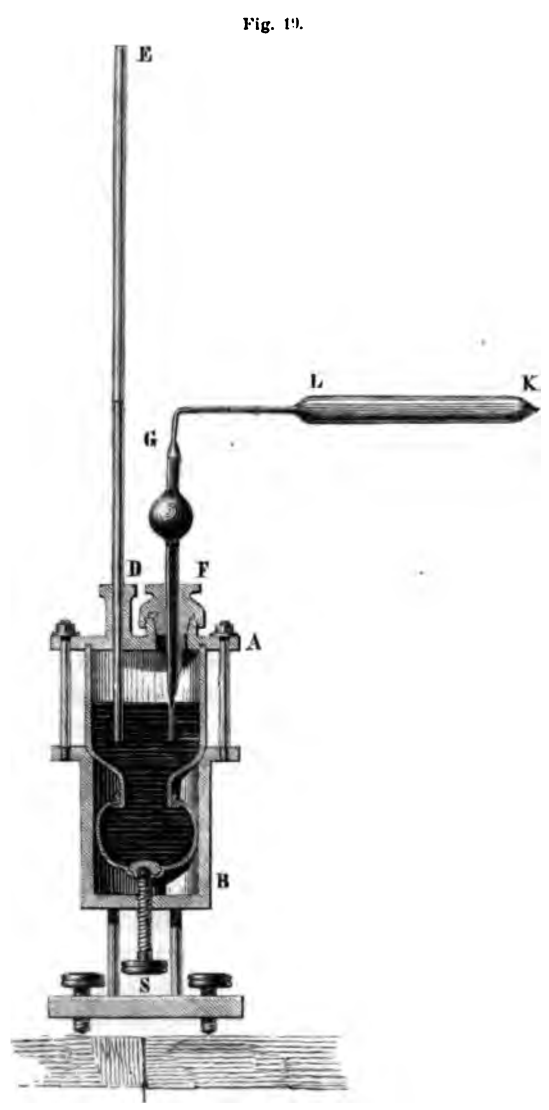
Die zweite von Rudberg angewandte Methode, nach welcher hauptsächlich Magnus und später auch Regnault die Ausdehnung der Gase untersuchte, vergleicht die Drucke, welche ein und dasselbe Gasvolum bei verschiedenen Temperaturen ausübt. Man denke sich ein Volumen $v_0$ eines Gases unter dem Drucke $H$ auf die Temperatur $T$ erwärmt, so wird das Volumen unter demselben Drucke $v_0\ (1 + \alpha\ T)$ werden; nun versetze man aber dieses Gas unter den Druck $H\ (1 + \alpha\ T)$, so wird sein Volumen wieder $v_0$ werden. Vergleicht man daher die Drucke, unter welchen eine gegebene Gasmenge gehalten werden muss, um bei den verschiedenen Temperaturen dasselbe Volumen beizubehalten, so kann man daraus den Ausdehnungscoefficienten ebenso bestimmen, wie aus einer Vergleichung der Volumina.

Die Anordnung der Apparate, wie sie Magnus zu seinen Versuchen anwandte, ist folgende. In den Deckel des Gefässes eines Fortin'schen Barometers (Fig. 19) $AB$ sind nahe bei einander zwei Oeffnungen angebracht. Durch die eine derselben $D$ reicht, luftdicht in dem Deckel befestigt, eine etwa 0,7 Meter lange, unten und oben offene Barometerröhre bis unter die Oberfläche des Quecksilbers in das Gefäss hinab. Eine zweite Röhre $FG$, welche zu dem Glasgefässe $KL$ gehört, geht bei $F$ luftdicht durch den Deckel und reicht ebenfalls bis unter die Oberfläche des Quecksilbers.

Das Gefäss $FGKL$ wurde, bevor es in den Apparat eingesetzt wurde, in der vorher beschriebenen Weise mit trockner Luft gefüllt und dann die später in das Quecksilber des Gefässes zu tauchende Spitze zugeschmolzen. Um dasselbe bei $F$ befestigen zu können, wurde es in eine Metallhülse ein-

gekittet, welche mittels eines eingeschliffenen Conus und einer Ue
schraube luftdicht in den Deckel des Gefässes eingesetzt werden kon
dann das Gefäss *FGK* einzusetzen, wurde zunächst unter Quecksilb
geschmolzene Spitze abgebrochen, und bewirkt, dass sich etwas Q
in der Röhre hol
wurde mit einem
eisernen Löffelche
chem etwas Q
war, die Spitze
äussern Luft abge
halten, so die Röh
Gefäss *AB* hina
und dann der Co
festgeschraubt.

Fig. 19.




Wurde dann d
silber in dem
*AB* durch Dreh
Schraube *S* in
geschraubt, so st
beiden Röhren, s
der offenen als au
Das Quecksilber w
stets so hoch g
dass es in der R
bis zu einer noch
weiten Theile des
*FGLK* befindlich
stand, und so in
selbe Volumen Lu
Gefässe abgesper
bei 0°, sei es b
einer andern Te
Der Druck, unte
dann dieses abges
lumen stand, war
Summe der Baro
und der Höhendif
Quecksilbers in d
Röhren des Appa
offenen und der Röhre *FG*. Stand in einem Falle das Quecksilb
offenen Röhre tiefer, so musste natürlich die Höhendifferenz von
meterstande abgezogen werden, um den Druck zu erhalten, unter
die abgesperrte Luft stand. Bei der Bestimmung des Höhenuntersc

beiden Quecksilbersäulen in $FG$ und $DE$ musste auf die Wirkung der Capillarität Rücksicht genommen und die Depression in $FG$ bestimmt werden. Das geschah, indem man die Röhre $FG$ einkittete, bevor das Stück $GLK$ angeschmolzen war, oder bevor das Gefäss bei $K$ zugeschmolzen war. Man schraubte das Quecksilber in die Höhe und beobachtete den Unterschied in den Stellungen der Oberfläche des Quecksilbers in beiden Röhren.

Um nun die Luft in dem Gefässe $KL$ der Temperatur des schmelzenden Eises, oder des siedenden Wassers auszusetzen, wurde es in einen Kasten von Eisenblech eingebracht, indem es durch eine seitliche Oeffnung in denselben eingeschoben wurde. Um eine theilweise Abkühlung zu verhindern, wurde es dann in dem Kasten noch von einem unten gegen die Wasserfläche offenen Einsatz umhüllt, der sonst in dem äussern Kasten noch einen bis auf die Oeffnungen zum Durchlassen der Apparate rings geschlossenen Kasten bildete. Um zu verhindern, dass beim Kochen das Wasser gegen das Gefäss $KL$ spritzen konnte, war unter dem innern Kasten ein Stramingewebe ausgespannt.

Das Gefäss $AB$ wurde durch passend angebrachte Blechschirme vor jeder Erwärmung geschützt.

Zu den Versuchen wurde nun zunächst der ganze Kasten, in welchem sich das Gefäss $KL$ befand, mit fein gestossenem Eise gefüllt und so die Luft in $KL$ auf $0^0$ abgekühlt. Dann wurde das Quecksilber hinaufgeschraubt, so dass es in $AB$ bis zur Marke reichte und der Barometerstand, sowie die Höhendifferenz der Quecksilbersäulen in $DE$ und $FG$ bestimmt. Sei ersterer gleich $h$, die Höhendifferenz $H$ und die capillare Depression in $FG$ gleich $e$, so ist

$$h + H - e$$

der Druck in Millimeter Quecksilberhöhe, unter welchem das Volumen $v_0$ Luft in dem Gefässe $KL$ bei der Temperatur $0^0$ abgesperrt ist.

Darauf wird anstatt des Eises in den Blechkasten eine passende Quantität Wasser gefüllt und dasselbe zum Sieden gebracht. Hat dann nach einiger Zeit das Gefäss $KL$ und die in ihm eingeschlossene Luft die Temperatur $T$ des unter dem gerade vorhandenen Luftdruck siedenden Wassers angenommen, so wird das Quecksilber in dem Gefäss $AB$ wieder hinaufgeschraubt, dass es in $FG$ wieder bis zur Marke steht und der Barometerstand $h'$, sowie die Höhendifferenz $H'$ des Quecksilbers in den Röhren $DE$ und $FG$ gemessen. Der Druck, unter welchem dann das im Gefässe $KL$ bei der Temperatur $T$ abgesperrte Volumen steht, ist dann

$$h' + H' - e.$$

Das Volumen der jetzt abgesperrten Luft ist etwas grösser als das Volumen $v_0$ der bei $0^0$ abgesperrten Luft, da das Gefäss $KL$ in Folge der Erwärmung von $0^0 - 100^0$ sich ausgedehnt hat. Ist der Ausdehnungscoefficient des Gefässes für $1^0$ C. gleich $\beta$, so ist jetzt das Volumen der abgesperrten Luft

gleich $v_0 (1 + \beta t)$. Wenn dieses Gas unter demselben Drucke stände, unter welchem das bei 0° abgesperrte Gas stand, so würde das Volumen desselben $v_0 (1 + \alpha T)$ sein, worin $\alpha$ den Ausdehnungscoefficienten des Gases für 1° C. bedeutet. Nach dem Mariotte'schen Gesetze, nach welchem die Volumina einer gegebenen Gasmasse sich umgekehrt verhalten wie die Drucke, denen das Gas ausgesetzt ist, ist daher

$$v_0 (1 + \alpha T) : v_0 (1 + \beta T) = h' + H' - e : h + H - e.$$

$$1 + \alpha T = \frac{h' + H' - e}{h + H - e} \cdot (1 + \beta T).$$

Aus dieser Gleichung lässt sich daher, wenn die Grössen $h$, $H$, $h'$, $H'$, $e$, $\beta$, $T$ durch die Beobachtung gegeben sind, der Ausdehnungscoefficient $\alpha$ des Gases berechnen.

Rudberg bestimmte nach dieser Methode aus vier Versuchen mit einem und demselben Glasgefäss $\alpha = 0{,}00365$, also gerade wie aus den nach der ersten Methode angestellten Versuchen.

Magnus fand aus seinen Versuchen mit acht verschiedenen Glasgefässen, deren Ausdehnungscoefficienten er nach der Dulong'schen Methode bestimmt hatte, als Werth von 100 $\alpha$ für atmosphärische Luft 0,366508. Dabei ist indess zu beachten, dass Magnus als Temperatur 100° nicht die des unter einem Luftdrucke von 760$^{mm}$, sondern jene des bei einem Barometerstande von 28 Zoll siedenden Wassers annahm; 28 pariser Zoll sind 757,95 Millimeter, also 2$^{mm}$,05 weniger als der jetzt als Normaldruck angenommene Barometerstand. Die von Magnus als 100° bezeichnete Temperatur ist somit etwas niedriger, da unter dem geringeren Drucke das Wasser bei einer etwas niedrigern Temperatur siedet; wie wir später zeigen werden, ist die Temperatur an der von uns angenommenen Skala gleich 99°,924. Der Magnus'sche Ausdehnungscoefficient gilt also für ein etwas kleineres Intervall als 100°, für letzteres würde er

$$100 \,.\, \alpha = \frac{0{,}366508}{99{,}924}\, 100 = 0{,}36678,$$

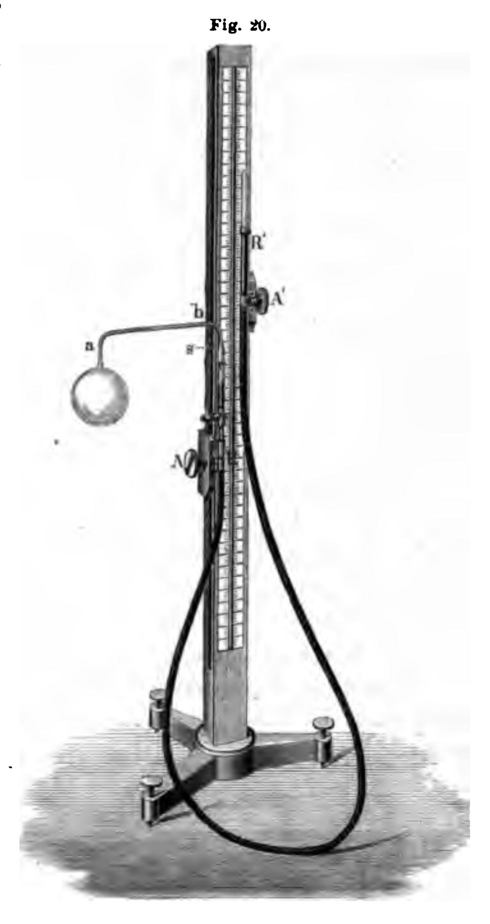
also etwas grösser als der von Regnault nach der ersten Methode gefundene Werth.

Regnault hat nach derselben Methode zwei Versuchsreihen durchgeführt, die sich dadurch unterscheiden, dass bei der ersten das Gefäss *LK* Fig. 19 bei der Temperatur 0° mit Luft unter dem Drucke der Atmosphäre gefüllt und dann die Druckzunahme bei der Erwärmung auf 100° beobachtet wurde, während bei der zweiten Versuchsreihe umgekehrt das Gefäss bei 100° mit Luft unter dem Drucke der Atmosphäre gefüllt und dann immer bei constantem Volum die Druckabnahme bei der Erkaltung auf 0° beobachtet wurde. Die erste dieser Versuchsreihen lieferte ihm die Zahl 0,36679 als Mittel aus 14 Versuchen, die zweite aus 6 Versuchen die Zahl 0,36645 für 100 $\alpha$.

Nach derselben Methode, aber mit einer beträchtlich einfachern Form des Apparates hat auch Jolly die Ausdehnung der Luft bestimmt. Da der

Jolly'sche Apparat sehr bequem als Luftthermometer gebraucht wird, möge er etwas genauer beschrieben werden. Seine Einrichtung zeigt Fig. 20. Auf einem eisernen Dreifusse erhebt sich eine 1 Meter hohe viereckige Säule von Holz. In die eine der vier Seiten ist eine getheilte spiegelnde Glasplatte eingesetzt, die auf ihrer Rückseite nach dem Liebig'schen Verfahren versilbert ist. An den beiden Seiten der Säule, welche die spiegelnde Fläche schneiden, sind Schlitten auf und nieder zu verschieben. Der eine dieser Schlitten, *A*, trägt das mit Luft gefüllte Gefäss; dasselbe ist im wesentlichen so eingerichtet als das Gefäss des Apparates von Magnus, durch die doppelt gebogene Röhre *ab* ist die Kugel mit der weitern Röhre *r* verbunden, welche in eine eiserne mit einem Hahn versehene Fassung eingekittet ist. Diese Fassung wird mit einer Ueberwurfsschraube luftdicht auf die eiserne Fassung der an dem Schlitten *A* befestigten an beiden Seiten offenen Glasröhre *R* aufgeschraubt. Das untere Ende dieser Röhre ist durch ein biegsames Kautschukrohr mit der an dem zweiten Schlitten *A'* befestigten ebenfalls an beiden Enden offenen Glasröhre *R'* verbunden. Das Kautschukrohr sowie die Röhre *R* und zum Theil *R'* sind mit Quecksilber gefüllt.

Fig. 20.




Die Art, wie der Apparat gebraucht wird, ist folgende. Zunächst wird das Gefäss *abc* mit Hülfe einer Luftpumpe mit trockner Luft gefüllt, und dann mit geschlossenem Hahn, nachdem der Schlitten *A* etwa in der Mitte der Säule festgeklemmt, und der Kautschukschlauch sowie die Röhren *R* und *R'* mit Quecksilber gefüllt sind, mit der Ueberwurfsschraube an die Fassung der Röhre angeschraubt. Das Gefäss wird dann bis zur Biegung bei *a* in schmelzendes Eis gesenkt, der Hahn geöffnet und dann durch Heben oder Senken des Schlittens *A'* bewirkt, dass das Quecksilber in der Röhre *r* an einem ganz bestimmten Punkte steht. Um diesen Punkt zu markiren, ist oben in der Röhre *r* eine Spitze von schwarzem Glase eingeschmolzen, und der

Schlitten $A'$ wird dann so gestellt, dass die Spitze $s$ und ihr Spiegelbild im Quecksilber sich gerade berühren. Man beobachtet dann die Differenz der Quecksilberstände an der Spitze und in dem Rohre $R'$. Diese Differenz zu dem Barometerstand addirt, wenn das Quecksilber in $R'$ höher steht, von demselben subtrahirt, wenn das Quecksilber in $R'$ tiefer steht, gibt dann den Druck der in dem Gefässe bei $0^0$ abgesperrten Luft.

Man senkt dann die Kugel wieder bis zur Biegung $a$ des Rohres in die Dämpfe des siedenden Wassers und bestimmt ganz in der eben angegebenen Weise den Druck der in dem Gefässe bei $100^0$ abgesperrten Luft, wenn das Quecksilber in $r$ bis zur Spitze reicht.

Um nun aus diesen Beobachtungen die Ausdehnung der Luft zu bestimmen, hat man zu beachten, dass bei der Einstellung des Quecksilbers auf die schwarze Spitze ein merklicher Theil der abgesperrten Luft nicht die Temperatur $0^0$ oder $100^0$, sondern die Temperatur der Umgebung hat, nämlich die Luft von der Biegung $a$ bis zur Spitze. Man hat deshalb zunächst das Verhältniss der Volumina des Gefässes bis zur Biegung $a$ und des übrigen Theiles von der Biegung $a$ bis zur Spitze zu bestimmen. Man thut das, ehe man das Gefäss einsetzt und die Röhre bei $b$ gebogen hat, indem man das Gefäss einmal mit Quecksilber bis $a$ gefüllt und ein zweites Mal wägt, wenn es bis zur Spitze gefüllt ist. Das Verhältniss der Differenz der beiden Quecksilbergewichte zu dem ersten Quecksilbergewicht gibt sofort das Verhältniss der beiden Volume. Bezeichnet nun $V$ das Volum des Gefässes bis $a$ bei $0^0$, $v$ das Volumen der Röhre, $\beta$ den Ausdehnungscoefficienten des Glases, $\alpha$ den der Luft, ist ferner $h$ der Druck der abgesperrten Luft bei $0^0$, $H$ jener bei $100^0$, nennen wir $t$ die Temperatur der Umgebung, wenn das Gefäss in schmelzendes Eis, $t'$, wenn es in die Dämpfe des siedenden Wassers eingetaucht ist, und setzen wir schliesslich das Gewicht von 1 Cc. Luft bei $0^0$ und $760^{mm}$ Druck gleich $s$, so ist das Gewicht der bei $0^0$ in dem Apparate abgesperrten Luft

$$V \cdot s \cdot \frac{h}{760} + v\,(1 + \beta t) \cdot \frac{s}{1 + \alpha t} \cdot \frac{h}{760}.$$

Das Gewicht der bei $100^0$ abgesperrten Luft ist dagegen

$$V\,(1 + \beta\, 100)\,\frac{s}{1 + \alpha \,.\, 100} \cdot \frac{H}{760} + v\,(1 + \beta\, t')\,\frac{s}{1 + \alpha t'} \cdot \frac{H}{760}.$$

Da die abgesperrte Luft immer dieselbe ist, so sind diese beiden Gewichte einander gleich; wir haben deshalb die Gleichung

$$V \cdot h + v\,\frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t} \cdot h = V\,\frac{1 + \beta \,.\, 100}{1 + \alpha \,.\, 100} \cdot H + v\,\frac{1 + \beta t'}{1 + \alpha t'} \cdot H,$$

woraus sich ergibt

$$\alpha \,.\, 100 = \frac{(H - h) + \frac{v}{V}\left\{H\,\frac{1 + \beta t'}{1 + \alpha t'} - h\,\frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t}\right\} + H \beta\, 100}{h - \frac{v}{V}\left\{H\,\frac{1 + \beta t'}{1 + \alpha t'} - h\,\frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t}\right\}}.$$

Für den Werth von $\alpha$ auf der rechten Seite der Gleichung darf man ohne einen irgend merkbaren Fehler zu begehen 0,00366 einsetzen, besonders da

der Einfluss der Glieder, in welchen $\alpha$ vorkommt, wegen der Kleinheit des Quotienten $\frac{v}{V}$ doch nur gering ist.

Eine grosse Anzahl von Versuchen gab Jolly genau denselben Werth, den auch Magnus gefunden, nämlich $100\,\alpha = 0{,}36678$.

Die bisher besprochenen Versuche zur Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten schlagen gegenüber dem von Gay-Lussac angewandten Verfahren einen indirekten Weg ein, sie bestimmen ihn aus der Spannungszunahme, welche die auf constantes Volumen erhaltene Luft bei der Temperaturerhöhung von 0° auf 100° erfährt, sie beruhen also auf der Voraussetzung, dass das Mariotte'sche Gesetz bei 100° strenge gültig sei. Ist das nicht der Fall, und weicht die Luft bei 100° in demselben Sinne von dem Mariotte'schen Gesetze ab wie bei niedrigern Temperaturen, so muss der Ausdehnungcoefficient, wenn man die Luft sich ungehindert, das heisst bei constantem Drucke, ausdehnen lässt, grösser sein, als er durch obige Versuche gefunden wird. Man erkennt das leicht auf folgende Weise. Ein Volum Luft $v_0$ bei 0° und unter dem Drucke $h$ wird bei 100° gleich $v$, wenn der Druck derselbe bleibt, so dass

$$v = v_0\,(1 + 100\,\alpha).$$

Wird nun bei 100° der Druck auf $H$ erhöht, so wird das Volum wieder $v_0$. Die Berechnung des Ausdehnungscoefficienten nach den zuletzt besprochenen Methoden von Magnus, Jolly und Regnault setzt nun

$$v\,.\,h = v_0\,.\,H$$

und erhält dann, indem $v = v_0\,(1 + 100\,\alpha)$ eingesetzt wird,

$$100\,\alpha = \frac{H - h}{h}.$$

Weicht aber die Luft bei 100° vom Mariotte'schen Gesetze ab, so ist

$$vh > v_0\,H \text{ etwa } v\,.\,h = v_0\,H\,(1 + k)$$

und damit wird

$$100\,\alpha = \frac{H\,(1 + k) - h}{h}.$$

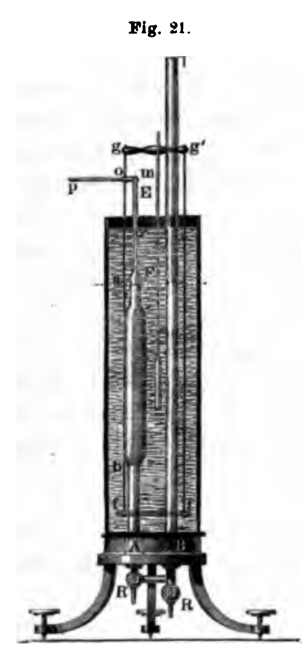
Letzterer Werth von $100\,\alpha$ ist aber grösser als ersterer, bei dem die Annahme gemacht ist, dass das Mariotte'sche Gesetz strenge gültig sei. Dieser Werth ist es aber, den wir bei ungehinderter Ausdehnung der Luft beobachten.

Regnault hat deshalb nach einer sehr verbesserten Gay-Lussac'schen Methode den Ausdehnungscoefficienten der Luft auch bei constantem Druck bestimmt [1]). Den von ihm dazu benutzten Apparat zeigt Fig. 21. Das mit Luft gefüllte Gefäss, ein nahe ein Liter fassender Ballon stand durch das enge Rohr *pm* in Verbindung mit dem einen, innerhalb des Raumes *ab* sorgfältig calibrirten Schenkel des in einem Wasserbade aufgestellten Manometers *M*. Das Manometer wurde dann, während der mit Luft gefüllte Ballon

1) *Regnault*, Relation des expériences etc. Mémoires de l'Acad. T. XXI.

sich im schmelzenden Eise befand, so weit mit Quecksilber gefüllt, dass dasselbe in dem verschlossenen Schenkel genau bis zur Marke *a* reichte. Die beiden Schenkel des Manometers standen in Verbindung durch den ⊢ förmig durchbohrten Hahn *R'*, aus welchem man bei passender Stellung des Hahnes das Quecksilber auch ausfliessen lassen konnte. Ebenso konnte man durch den einfach durchbohrten Hahn *R*, der sich unter dem zweiten Schenkel des Manometers befand, Quecksilber ausfliessen lassen. Mit Hülfe der Hähne wurde dann, wenn die Luft sich ausdehnte, der Stand des Quecksilbers stets so regulirt, dass die Niveaudifferenz des Quecksilbers in beiden Schenkeln, somit der Druck der abgesperrten Luft immer genau derselbe war.

Fig. 21.




Nennen wir *V* das Volum des Ballons bei 0°, *v* das Volum der Röhre und des Manometers bis *a*, *v'* das Volum der Röhre und des Manometers bis zu dem Punkte, wo das Quecksilber steht, wenn der Ballon im Dampfe des siedenden Wassers ist, *t* die Temperatur des Manometers, welcher wir die des capillaren Rohres gleich setzen können, wenn der Ballon im schmelzenden Eise, *t'*, wenn er im Dampfe ist, ferner *H* und *H'* den Druck der abgesperrten Luft in beiden Fällen, so haben wir die Gleichung

$$\left(V + v\,\frac{1+\beta\,t}{1+\alpha\,t}\right) H = \left(V \cdot \frac{1+\beta\,100}{1+\alpha\,100} + v'\,\frac{1+\beta\,t'}{1+\alpha\,t'}\right) H'$$

und daraus

$$1 + \alpha\,100 = \frac{H'\,(1+\beta\,100)}{H + \frac{v}{V} \cdot \frac{1+\beta\,t}{1+\alpha\,t} \cdot H - \frac{v'}{V} \cdot \frac{1+\beta\,t'}{1+\alpha\,t'} \cdot H'},$$

worin man auch hier auf der rechten Seite für $\alpha$ ohne Fehler 0,00366 setzen kann. Als Mittel aus vier Versuchen, welche zwichen 0,36693 und 0,36718 schwankten, erhielt Regnault auf diese Weise $100\,\alpha = 0{,}36706$.

Nehmen wir für den Ausdehnungscoefficienten bei constantem Volum den von Magnus und Jolly übereinstimmend gefundenen Werth $100\,\alpha' = 0{,}36678$, so erhalten wir für das Verhältniss der beiden Ausdehnungscoefficienten

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = 1{,}00076,$$

ein Beweis, dass auch bei 100° die Luft noch in demselben Sinne, wenn auch sehr wenig vom Mariotte'schen Gesetze abweicht als in niederer Temperatur.

Magnus[1]), Regnault[2]) und Jolly dehnten ihre Versuche auch über andere Gase aus, um den von Gay-Lussac aufgestellten Satz zu prüfen, dass alle Gase bei gleicher Temperaturerhöhung sich um den gleichen Bruchtheil ihres Volumens ausdehnen. Sie fanden denselben nicht bestätigt, sondern fanden analoge Abweichungen, wie die Gase sie vom Mariotte'schen Gesetze zeigen. Diejenigen Gase, deren Volumen durch gesteigerten Druck rascher abnimmt als die atmosphärische Luft, dehnen sich bei gleicher Temperaturerhöhung stärker aus als die Luft und zwar um so stärker, je mehr sie vom Mariotte'schen Gesetze abweichen. Das Wasserstoffgas weicht vom Mariotte'schen Gesetze in dem entgegengesetzten Sinne ab als Luft und die übrigen Gase, sein Volumen nimmt langsamer ab, als die Drucke wachsen; dem entsprechend ist auch sein Ausdehnungscoefficient kleiner.

Regnault hat für die verschiedenen Gase die Ausdehnungscoefficienten bei constantem Volum und bei constantem Druck gemessen; die letztern sind im allgemeinen gegenüber den erstern um so grösser, je mehr die Gase von dem Mariotte'schen Gesetze abweichen. Bei dem Wasserstoff sollte der Ausdehnungscoefficient bei constantem Volumen der grössere sein, die Zahlen von Magnus und Jolly sind indess kleiner als die Regnault'sche für constanten Druck; es ist nicht unwahrscheinlich, dass die letztere zu gross ist, wie auch die Regnault'sche Zahl für constantes Volumen beträchtlich zu gross ist. Die gefundenen Werthe sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

| Name der Gase | Ausdehnungscoefficienten | | | |
|---|---|---|---|---|
| | bei constantem Volumen $\alpha'$ . 100 | | | bei const. Druck $\alpha$ . 100 |
| | Magnus | Jolly | Regnault | Regnault |
| Wasserstoff | 0,365937 | 0,36551 | 0,36678 | 0,36613 |
| Stickstoff | — | 0,36654 | 0,36682 | — |
| Atmosph. Luft | 0,36678 | 0,36678 | 0,36645 | 0,36708 |
| Sauerstoff | — | 0,36741 | — | — |
| Stickoxydul | — | — | 0,36759 | 0,37195 |
| Kohlenoxyd | — | — | 0,36667 | 0,36688 |
| Kohlensäure | 0,369367 | — | 0,36871 | 0,37099 |
| Cyan | — | — | 0,38290 | 0,38767 |
| Schweflige Säure | 0,385911 | — | 0,38453 | 0,39028 |

In Bezug auf die Ausdehnung der Gase durch die Wärme lässt sich nun noch eine Frage stellen, ob es nämlich von Einfluss auf den Ausdehnungscoefficienten ist, wenn das Volumen Luft, welches bei 0° abgesperrt ist, unter

1) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. LV.
2) *Regnault*, Relations etc. Mémoires de l'Acad. T. XXI. Poggend. Ann. Bd. LVII.

verschiedenem Drucke steht, wenn also die Dichtigkeit des untersuch Gases verschieden ist. Regnault[1]) hat diese Frage in ausgedehnten Versu reihen behandelt, in denen er die Ausdehnungscoefficienten bei constan Volumen und auch bei constantem Druck maass, und hat gefunden, dass Ausdehnung der Gase durch die Wärme mit der Dichtigkeit der Gase um Geringes zunimmt. Die für atmosphärische Luft und Kohlensäure bei c stantem Volumen von Regnault gefundenen Ausdehnungscoefficienten sind folgender Tabelle zusammengestellt.

| Druck bei 0° | Diesem Drucke entsprechende Dichtigkeit, diejenige bei 760mm Druck und 0° = 1 | Druck bei 100° | Ausdehnungs coefficient 100 |
|---|---|---|---|
| | Atmosphärische Luft | | |
| 109,72mm | 0,1444 | 149,31mm | 0,36482 |
| 174,36 | 0,2294 | 237,17 | 0,36513 |
| 266,06 | 0,3501 | 395,07 | 0,36542 |
| 374,67 | 0,4930 | 510,35 | 0,36587 |
| 375,23 | 0,4937 | 510,97 | 0,36572 |
| 760,00 | 1,0000 | — | 0,36650 |
| 1678,40 | 2,2084 | 2286,09 | 0,36760 |
| 1692,53 | 2,2270 | 2306,23 | 0,36800 |
| 2144,18 | 2,8213 | 2924,04 | 0,36894 |
| 3655,56 | 4,8100 | 4992,09 | 0,37091 |
| | Kohlensäure | | |
| 758,47 | 1,0000 | 1034,54 | 0,36856 |
| 901,09 | 1,1879 | 1230,37 | 0,36943 |
| 1742,73 | 2,2976 | 2387,72 | 0,37523 |
| 3589,07 | 4,7318 | 4759,03 | 0,38598 |

Die bei constantem Druck erhaltenen Werthe sind folgende:

| Name der Gase | Druck | Ausdehnungscoeff. 100 . $\alpha$ |
|---|---|---|
| Atmosph. Luft | 760mm | 0,36706 |
| " " | 2525 | 0,36944 |
| " " | 2620 | 0,36964 |
| Wasserstoff | 760 | 0,36613 |
| " | 2545 | 0,36616 |
| Kohlensäure | 760 | 0,37099 |
| " | 2520 | 0,38455 |
| Schweflige Säure | 760 | 0,39028 |
| " " | 987 | 0,39804 |

1) *Regnault* a. a. O.

Später hat Regnault[1]) für Luft und Kohlensäure noch einige weitere Bestimmungen von $\alpha$ bei constantem Druck bis zu etwa $14^m$ Druck vorgenommen, indem er zwei gleiche Gefässe von Messing, deren Volumverhältnisse bekannt waren, gleichzeitig mit diesen Gasen füllte, während das eine Gefäss auf $0^0$, das andere auf $100^0$ C. gehalten wurde, und dann das Gewicht der in jedem der Gefässe vorhandenen Luft bestimmte. Ist dann $V$ das Volumen des Gefässes, welches auf $0^0$ erhalten ist, $V'$ jenes des auf $100^0$ erwärmten Gefässes, ist $d$ die Dichtigkeit der Luft bei $0^0$, $x$ die in beiden Gefässen vorhandene Spannung, $k$ der Ausdehnungscoefficient des Gefässes, $p$ das Gewicht der kalten, $p'$ der auf $100^0$ erhitzten Luft, so ist

$$V \cdot d \cdot \frac{x}{760} = p$$

$$V' \cdot \mathrm{d} \cdot \frac{x}{760} \frac{1 + k \cdot 100}{1 + \alpha \cdot 100} = p'$$

$$1 + \alpha\, 100 = \frac{p}{p'} \cdot \frac{V'}{V} (1 + k \cdot 100).$$

In dieser Weise fand Regnault für Luft bei

| | | | |
|---|---|---|---|
| $1^m$ | Druck | $100\,\alpha$ | = 0,36754 |
| $3^m$ | „ | „ | = 0,37074 |
| $5^m$ | „ | „ | = 0,37320 |
| $7^m$ | „ | „ | = 0,37575 |
| $9^m$ | „ | „ | = 0,37814 |
| $11^m$ | „ | „ | = 0,38036 |
| $13^m$ | „ | „ | = 0,38243; |

für Kohlensäure

| | | | |
|---|---|---|---|
| $4^m,29$ | Druck | $100\,\alpha$ | = 0,39956 |
| $7^m,38$ | „ | „ | = 0,42269 |
| $9^m,24$ | „ | „ | = 0,44081 |
| $13^m,23$ | „ | „ | = 0,48577. |

Vergleicht man die Zunahme der Ausdehnungscoefficienten, welche sich für die verschiedenen Gase bei wachsendem Drucke zeigt, so erkennt man, dass sie bei gleicher Zunahme des Druckes um so stärker ist, je mehr die Gase von dem Mariotte'schen Gesetze abweichen, je grösser also die Ausdehnungscoefficienten unter dem Drucke einer Atmosphäre sind. Der Ausdehnungscoefficient des Wasserstoffs bleibt bei einer Druckvermehrung auf das Vierfache constant, der der Luft wächst von 367 bis 369, der der Kohlensäure von 371 bis 384, noch rascher wächst der Ausdehnungscoefficient der schwefligen Säure. Regnault schliesst daraus, dass bei einer gewissen sehr kleinen Dichtigkeit die Ausdehnungscoefficienten der Gase alle einen und denselben Werth haben. Man kann daher das Gay-Lussac'sche Gesetz, dass alle Gase den gleichen Ausdehnungscoefficienten besitzen, als ein Gesetz ansehen, dem sich die Gase mit

1) *Regnault*, Mémoires de l'Acad. T. XXVI. p. 565 ff.

abnehmender Dichtigkeit annähern, als ein Gesetz, welches wie das Mariotte'sche für einen idealen Gaszustand gilt. Den Werth dieses Ausdehnungscoefficienten können wir annähernd berechnen, wenn wir die Annahme machen, dass die Zunahme der Ausdehnungscoefficienten jener der Dichtigkeit proportional sei, wenn wir somit für irgend einen Druck $h$ setzen

$$\alpha = \alpha_0 + \beta h.$$

Sind dann für zwei Drucke $h_1$ und $h_2$ die Ausdehnungscoefficienten $\alpha_1$ und $\alpha_2$, so folgt

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_1 h_2 - \alpha_2 h_1}{h_2 - h_1}.$$

In dieser Weise ergeben sich die Werthe von $\alpha_0$ für

| | |
|---|---|
| Luft | = 0,36600 |
| Kohlensäure | = 0,36511 |
| Schweflige Säure | = 0,36430, |

woraus sich im Mittel 0,36514 ergibt, ein Werth, welcher dem von Jolly gefundenen Ausdehnungscoefficienten des Wasserstoffs sehr nahe kommt.

Es erübrigt in Bezug auf die Ausdehnung der Gase nun noch die Frage, wie sich die Ausdehnungscoefficienten der Gase in den verschiedenen Temperaturen verhalten, ob sie mit steigender Temperatur zunehmen, abnehmen oder constant bleiben. Es ist leicht ersichtlich, dass die Beantwortung dieser Frage davon abhängt, nach welchem Thermometer wir die Temperatur messen. Messen wir dieselbe mit dem Quecksilberthermometer oder mit irgend einem andern Körper, so nehmen die Ausdehnungscoefficienten mit steigender Temperatur ab, da, wie bereits gezeigt ist, die Ausdehnungen aller Körper rascher wachsen, als die an dem Luftthermometer gemessenen Temperaturen. Es kann also nur noch fraglich sein, ob die Ausdehnungscoefficienten der Gase constant sind, wenn wir die Temperatur an einem mit irgend einem Gase gefüllten Thermometer messen.

Regnault hat diese Frage durch einige Versuche zu beantworten gesucht, die wir im nächsten §. besprechen werden; es ergibt sich aus denselben, dass wenn wir die Temperatur mit einem Luftthermometer messen, der Ausdehnungscoefficient der Luft unter jedem Drucke und ebenso der des Wasserstoffs und der Kohlensäure bis 350° constant ist, dass dagegen der Ausdehnungscoefficient der schwefligen Säure mit steigender Temperatur nicht unbeträchtlich kleiner wird. Die von Regnault gefundenen mittlern Ausdehnungscoefficienten der schwefligen Säure sind folgende

von 0° bis [illegible] ist c = 0,003825 von 0° bis 257,2 ist c = 0,003792
" " " [illegible] ist c = 0,003822 " " " 299,9 ist c = 0,003791
" " " [illegible] ist c = 0,003799 " " " 310,3 ist c = 0,003789.

Es scheint demnach, dass auch mit steigender Temperatur die Ausdehnungscoefficienten der Gase der vorhin erwähnten Grenze sich annähern. Wir werden auf diese Frage nochmals bei Besprechung der Verhältnisse der Dämpfe zurückkommen.

§. 12.

**Vergleichung der Thermometer.** Wir bemerkten am Schlusse des §. 4, dass wir jede Substanz als Thermometer anwenden könnten, und dass wir ein jedes solches Thermometer wie das Quecksilber- und Luftthermometer graduiren können, so dass es im schmelzenden Eise die Temperatur $0^0$, in den Dämpfen des siedenden Wassers die Temperatur $100^0$ anzeigt, dass wir aber dadurch nicht sicher seien, ob auch in andern Temperaturen die Angaben der Thermometer dieselben seien. In den letzten §§. haben wir nun die Ausdehnung der verschiedensten Körper mit einander verglichen, wir können daher jetzt die damals noch offen gelassene Frage beantworten. Zuvor wollen wir es jedoch nochmals betonen, dass das Maass der Temperatur nur ein rein conventionelles Maass ist, und dass dasselbe absolut gar nichts über die einem Körper zugeführte Wärmemenge aussagt, dass durchaus nicht geschlossen werden darf, wenn durch eine gewisse Erwärmung die Temperatur eines Körpers auf $10^0$, durch eine andere auf $20^0$ gebracht ist, dass dem Körper in dem letzten Falle die doppelte Menge Wärme zugeführt worden sei, als in dem ersten Falle. Im Gegentheil, letzteres ist wohl niemals der Fall, es wird im allgemeinen eine andere Wärmemenge nothwendig sein, um die Temperatur eines Körpers von $0^0$ auf $10^0$ zu bringen, als sie von $10^0$ auf $20^0$ zu erhöhen. Man hat früher vielfach angenommen, dass die Ausdehnung der Körper der Zunahme der in ihnen enthaltenen Wärme proportional sei, und als man dann erkannte, dass das Ausdehnungsgesetz für jede Substanz ein individuelles sei, sich schliesslich darauf beschränkt, diesen Satz für die Gase als gültig anzunehmen, da bei diesen das Volumen, welches sie ausfüllen, nur von dem Drucke abhängt, unter welchem sie stehen, und der Temperatur, welche sie besitzen. Indess auch für diese musste man diese Hypothese fallen lassen, seit Magnus und Regnault nachgewiesen hatten, dass auch bei den Gasen die Ausdehnung abhängt von der Natur der Gase und ihrer Dichtigkeit. Wenn es sich daher bei der Vergleichung der Thermometer darum handelt, zu entscheiden, welches Thermometer wir zur Bestimmung der Temperaturen anwenden wollen, so haben wir uns dabei durchaus nicht von theoretischen Gesichtspunkten leiten zu lassen, sondern nur davon, dass die verschiedenen Exemplare des gewählten Thermometers vollkommen vergleichbare Resultate liefern, das heisst, dass sie derselben Temperatur ausgesetzt auch immer dieselbe Anzahl von Graden angeben.

Stellen wir nun die Frage allgemein so, ob die verschiedenen Thermometer, seien sie aus festen, flüssigen oder gasförmigen Körpern hergestellt, dieselbe Anzahl von Graden anzeigen, wenn wir sie nach den beiden festen Punkten, dem des schmelzenden Eises und dem des unter einem Druck von $760^{mm}$ Quecksilber siedenden Wassers graduiren, und als einen Grad jene Temperaturerhöhung ansehen, welche das wirkliche oder scheinbare Volumen der Körper um den hundertsten Theil desjenigen Raumes vergrössert, um

welchen dasselbe bei der Temperaturerhöhung vom Gefrierpunkte bis zum Siedepunkte vergrössert wird, so beantworten uns die in den vorigen §§. mitgetheilten Erfahrungen diese Frage mit Nein. Denn vergleichen wir die Ausdehnung der verschiedenen Körper mit dem Quecksilberthermometer, so ist für alle Körper ausser den Gasen, und vergleichen wir die Ausdehnung mit dem Luftthermometer für alle, die Ausdehnung $\delta_t$ dargestellt durch die Gleichung

$$\delta_t = at + bt^2 + ct^3,$$

wo für jeden Körper die Werthe von $a$, $b$, $c$ verschieden sind. Wählen wir aber einen Körper zum Thermometer, so beobachten wir die Ausdehnung des Körpers $\delta_{100}$, bestimmen den mittlern Ausdehnungscoefficienten $0{,}01.\ \delta_{100} = \alpha$, und leiten dann aus einer beobachteten Ausdehnung $\delta_t$ als Temperatur, welche diese Ausdehnung von 0 an hervorgebracht hat, ab

$$t' = \frac{\delta_t}{\alpha},$$

wo dann $t'$ die von diesem Körper angezeigte Temperatur bedeutet. Dieser Werth von $t'$ würde aber ein ganz anderer sein als der aus obiger Gleichung berechnete und zwar für jeden Körper ein verschiedener, denn er setzt voraus, dass die Ausdehnung der Temperatur proportional sei. Auch die verschiedenen Quecksilberthermometer sind darnach nicht mit einander vergleichbar. Denn bei den Quecksilberthermometern beobachten wir die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Glase, welche nahezu gleich ist der Differenz zwischen der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers und derjenigen des Glases. Die Ausdehnung des Quecksilbers ist zwar immer dieselbe, aber diejenige der verschiedenen Gläser ist einander nicht proportional, das heisst, wenn durch eine bestimmte Temperaturerhöhung sich das Volumen eines Thermometers um einen bestimmten Bruchtheil vergrössert hat, so hat das Volumen eines andern um etwas mehr oder weniger zugenommen. Bei gleicher absoluter Ausdehnung des Quecksilbers wird die scheinbare Ausdehnung in einem sich stärker ausdehnenden Glase aber kleiner sein, somit ein aus solchem Glase verfertigtes Thermometer gegen eins, dessen Glas sich schwächer ausdehnt, zurückbleiben.

Gleiches gilt strenge genommen auch von den Luftthermometern, wenn wir die Temperaturen aus der scheinbaren Ausdehnung der Luft bestimmen, oder auch wenn wir die Ausdehnung des Glases mit einem constanten Ausdehnungscoefficienten in Betracht ziehen, so dass es strenge genommen überhaupt nicht zwei vergleichbare Thermometer gibt, wenn sie nicht genau aus derselben Substanz construirt sind.

In der Praxis stellt sich die Sache indess nicht so schlimm, wir können durch eine Vergleichung der verschiedenen Thermometer leicht zeigen, dass wir sehr wohl vergleichbare, also allgemein gültige Temperaturangaben erhalten können.

Betrachten wir zunächst die Luftthermometer. Dasselbe Verfahren, welches man anwandte, um die Ausdehnung der Luft zu bestimmen, kann zur Bestimmung der Temperaturen dienen. Nach der ersten Methode füllen wir ein Glasgefäss mit trockner Luft bei der Temperatur $T$, schmelzen es zu, öffnen es unter Quecksilber, und lassen, während das Gefäss auf $0^0$ abgekühlt wird, Quecksilber in dasselbe aufsteigen. Wir beobachten die Barometerstände, die Höhe der in das Gefäss gehobenen Quecksilbersäule und bestimmen dann aus dem Gewicht des eingedrungenen Quecksilbers das Volumen der Luft bei $0^0$, welches das ganze Gefäss bei $T^0$ ausfüllte. Aus dem bekannten mittlern Ausdehnungscoefficienten des Glases $\beta$ und demjenigen der Luft berechnen wir dann aus der auf Seite 89 angegebenen Gleichung durch Auflösung nach $T$ die Temperatur $T$. Behalten wir ganz die dort gewählte Bezeichnung bei, nur mit dem Unterschiede, dass $T$ jetzt nicht die bekannte Siedetemperatur des Wassers, sondern die gesuchte Temperatur ist, so ergibt sich $T$ aus der Gleichung

$$1 + \alpha T = \frac{P (1 + \beta T) . H}{(P - p) (H' - h)},$$

nämlich

$$T = \frac{P . H - (P - p) (H' - h)}{\alpha (P - p) (H' - h) - \beta P H}.$$

Bequemer in der Anwendung zur Bestimmung der Temperatur ist der Apparat von Magnus. Auch dort verfährt man zur Bestimmung von $T$ gerade so, wie zur Untersuchung des Ausdehnungscoefficienten. Man bringt das Luftgefäss zunächst in schmelzendes Eis und beobachtet sowohl den Barometerstand, als die Differenz der Quecksilbersäulen in dem zum Glasgefäss führenden Rohre und dem an beiden Seiten offenen Barometerrohre $DE$ Fig. 19, somit den Druck, unter welchem die Luft bei $0^0$ im Gefässe $KK$ abgesperrt ist. Darauf bringt man das Glasgefäss in den Raum, dessen Temperatur untersucht werden soll, und macht dieselben Beobachtungen. Wenden wir auch hier ganz dieselben Bezeichnungen an, wie zur Berechnung der Versuche von Magnus zur Bestimmung der Ausdehnung der Luft, so erhalten wir die Temperatur $T$ aus der Gleichung

$$1 + \alpha T = \frac{h' + H' - e}{h + H - e} (1 + \beta T),$$

somit

$$T = \frac{(h' - h) + (H' - H)}{\alpha (h + H) - \beta (h' + H') - (\alpha - \beta) . e}.$$

Es ist zu bemerken, dass bei einem und demselben Luftthermometer dieser Art die Beobachtung bei $0^0$ nur ein für allemal gemacht zu werden braucht, da die Grösse $h + H - e$, der Druck, unter welchem die Luft bei $0^0$ abgesperrt ist, durchaus constant ist; ändert sich der Barometerstand $H$, so ändert sich $h$ genau um dieselbe Grösse im entgegengesetzten Sinne.

Ganz ebenso erhalten wir die Temperatur mit dem Jolly'schen Luftthermometer, indem wir in der Gleichung für $100 \alpha$ die Temperatur 100 rechts

und links durch $T$ ersetzen und dann die Gleichung nach $T$ auflösen. Die Gleichung wird dann

$$T = \frac{(H - h) + \frac{v}{V}\left\{H\frac{1+\beta t'}{1+\alpha t'} - h\frac{1+\beta t}{1+\alpha t}\right\}}{\alpha\left[h - \frac{v}{V}\left\{H\frac{1+\beta t'}{1+\alpha t'} - h\frac{1+\beta t}{1+\alpha t}\right\}\right] - H.\beta}$$

Auch hier ist die Bestimmung der Druckhöhe $h$ bei $0^0$ nur einmal zu machen, und überhaupt bei einer einmal gemachten Füllung eine Tabelle zu entwerfen, so dass man nicht bei jeder Beobachtung die ganze nicht gerade kurze Rechnung machen muss.

Bei dieser Berechnung der Temperatur setzen wir, wie man sieht, die Ausdehnung des Glases derjenigen der Luft proportional, indem wir $\beta$ constant setzen. Da nun das Ausdehnungsgesetz der verschiedenen Gläser verschieden ist, so kann in den von verschiedenen Luftthermometern in derselben Temperatur angegebenen Werthen von $T$ durch diese Annahme, aber auch nur durch diese eine Verschiedenheit eintreten, wenigstens wenn wir den anfänglichen Druck $h + H - e$ immer gleich setzen. Indess wenn man beachtet, dass $\beta$ im allgemeinen nur ungefähr $^1/_{170}$ von $\alpha$ ist, so wird man erkennen, dass eine Verschiedenheit in der Aenderung von $\beta$ nur von verschwindendem Einflusse sein kann.

Das haben auch die Versuche von Regnault ergeben, welche zeigten, dass ein Luftthermometer aus Krystallglas bis gegen $200^0$ genau ebenso geht, als eines aus gewöhnlichem Glase[1]), und dass bei $350^0$ der Unterschied beider erst $0^0,5$ beträgt.

Ebendieselben Versuche haben aber auch Regnault gezeigt, dass es gleichgültig ist, welche Dichtigkeit man der anfangs bei $0^0$ in dem Gefässe abgesperrten Luft gibt, dass alle Luftthermometer denselben Temperaturen ausgesetzt vollkommen identische Resultate geben, um so mehr noch, wenn man nach den verschiedenen Anfangsdrucken $h + H - e$ den Ausdehnungscoefficienten der Luft den von ihm gefundenen Werthen gemäss nimmt. So gaben ihm 2 Thermometer in demselben Oelbade folgende Temperaturen:

| $h + H - e = 762{,}75^{mm}$ | $h + H - e = 438{,}13^{mm}$ | |
|---|---|---|
| $\alpha = 0{,}003665$ | $\alpha = 0{,}003665$ | $\alpha = 0{,}0036632$ |
| $0^0$ | $0^0$ | $0^0$ |
| 204,60 | 204,43 | 204,53 |
| 218,46 | 218,33 | 218,44 |
| 232,00 | 232,05 | 232,16 |
| 274,64 | 274,37 | 274,51 |
| 289,83 | 289,75 | 289,90 |
| 311,36 | 311,38 | 311,35. |

1) *Regnault,* Relation des expériences cet. De la mesure des Températures. Mémoires de l'Acad. T. XXI. p. 180 ff.

Aehnliche Resultate erhielt er bei der Vergleichung zweier Thermometer, in deren einem $h + H - e = 750,9^{mm}$, in deren anderm $h + H - e = 1486,58^{mm}$ war.

Wir schliessen aus diesen Versuchen, dass das Ausdehnungsgesetz der Luft durch die Wärme dasselbe ist, welches auch die Dichtigkeit derselben ist, und weiter, dass alle Luftthermometer wenigstens bis zu den Temperaturen $300 - 400^0$ vollkommen vergleichbare Resultate liefern.

Regnault dehnte seine Vergleichungen auch auf mit andern Gasen gefüllte Thermometer aus, und fand, dass mit Wasserstoffgas oder Kohlensäure gefüllte Thermometer, wenn wir die Temperaturen mit den für diese Gase gültigen Werthen von $\alpha$ berechnen, ebenfalls genau dieselben Werthe für $T$ liefern als die Luftthermometer; bei dem Wasserstoffthermometer legte er den von Magnus gefundenen Werth von $\alpha$ zu Grunde, bei dem Kohlensäurethermometer den etwas grössern Werth $\alpha$ gleich 0,003695.

Es folgt also, dass das Ausdehnungsgesetz dieser Gase durch die Wärme genau gleich ist demjenigen der Luft, oder dass nach Graden des Luftthermometers das Volumen dieser Gase bei irgend einer Temperatur $T$ ist

$$v_T = v_0\,(1 + \alpha\,T).$$

Es gilt das jedoch nicht für alle Gase; der mittlere Ausdehnungscoefficient der schwefligen Säure nimmt merklich mit der nach dem Luftthermometer gemessenen Temperatur ab.

Es ergibt sich das aus folgender Vergleichung der Temperaturen eines mit Luft und eines mit schwefliger Säure gefüllten Thermometers.

| Luftthermometer | Therm. mit schwefl. Säure |
|---|---|
| $h + H + e = 762,17$ | $h + H + e = 751,17$ |
| $\alpha = 0,003665$ | $\alpha = 0,003825$ |
| $0^0$ | $0^0$ |
| 92,63 | 92,63 |
| 98,12 | 98,12 |
| 102,45 | 102,38 |
| 185,42 | 184,20 |
| 257,17 | 254,93 |
| 299,90 | 297,18 |
| 310,31 | 307,41 |

Die sich daraus ergebenden Ausdehnungscoefficienten der schwefligen Säure haben wir bereits im vorigen §. angegeben.

Es folgt aus alle dem, dass Thermometer, von denen die Temperatur durch die Ausdehnung der Luft oder des Wasserstoffs oder auch der Kohlensäure gemessen wird, in allen Temperaturen vollkommen vergleichbare, somit allgemein gültige Resultate liefern. Zur Erreichung der äussersten Genauigkeit wird man aber auch beim Luftthermometer zur Berechnung der Temperatur den Ausdehnungscoefficienten des Glases nicht constant, sondern mit steigender Temperatur wachsend setzen.

Anders ist es bei den Quecksilberthermometern; diese geben weder unter sich noch mit dem Luftthermometer übereinstimmende Resultate. Dort werden die Temperaturen durch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers, also die Differenz zwischen der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers und derjenigen des Glases gemessen. Die Ausdehnung des Glases ist nun durchschnittlich $^1/_7$ derjenigen des Quecksilbers, deshalb lässt sich von vornherein erwarten, dass eine Verschiedenheit in dem Ausdehnungsgesetz der Gläser einen merklich verschiedenen Gang der Thermometer zur Folge haben kann. Indess tritt diese Verschiedenheit bei Anwendung des fast immer zu Thermometern gebrauchten Natronglases in Temperaturen bis $100^0$ nur wenig hervor, erst in Temperaturen über $100^0$ wird dieser Unterschied bedeutender; er nimmt zu, je höher die Temperatur steigt; wir werden demnächst die Unterschiede verschiedener Thermometer in einer Tabelle zusammenstellen.

In welcher Weise die Temperaturangabe eines Quecksilberthermometers von der des Luftthermometers abweicht, das hängt wesentlich ab von dem Ausdehnungsgesetz des zur Herstellung des Thermometers angewandten Glases. Ist $\Delta_t$ die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Thermometer von $0^0$ bis $t^0$ und $\delta$ der hundertste Theil der Ausdehnung von $0^0$ bis $100^0$, so ist die Temperatur am Quecksilberthermometer

$$t = \frac{\Delta_t}{\delta}.$$

Ist nun die absolute Ausdehnung des Quecksilbers $\alpha_t$, die des Glases $\beta_t$, so können wir mit hinreichender Genauigkeit setzen

$$\Delta_t = \alpha_t - \beta_t.$$

Messen wir nun die Temperatur mit dem Luftthermometer, so können wir schreiben, wenn wir die Angabe desselben mit $\tau$ bezeichnen,

$$\alpha_t = a\tau + b\tau^2 + c\tau^3$$

und

$$\beta_t = a_1\tau + b_1\tau^2 + c_1\tau^3,$$

somit

$$\Delta_t = (a - a_1)\,\tau + (b - b_1)\,\tau^2 + (c - c_1)\,\tau^3.$$

Würde nun in einem speciellen Falle $b = b_1$ und $c = c_1$, so würde

$$\Delta_{100} = (a - a_1)\,100$$

$$\delta = \frac{\Delta_{100}}{100} = a - a_1$$

und damit die Temperatur des Quecksilberthermometers genau derjenigen, welche das Luftthermometer angibt, gleich sein. Würden die mit $\tau^2$ und $\tau^3$ behafteten Glieder sehr klein sein, so dass sie erst bei grossen Werthen von $\tau$ merkbar werden, so würden zwischen $0^0$ und $100^0$ die Quecksilberthermometer mit dem Luftthermometer übereinstimmen und erst in höhern Temperaturen würde sich ein Unterschied zeigen.

Aus den Versuchen von Regnault[1]) und besonders den sehr sorgfältig durchgeführten Versuchen Recknagel's[2]) ergibt sich, dass auch innerhalb 0° und 100° die Quecksilberthermometer merklich, wenn auch nur wenig von den Luftthermometern abweichen. Recknagel gibt für die correspondirenden Temperaturen eines aus ordinärem Natronglase gefertigten Quecksilberthermometers und eines Luftthermometers folgende Zahlen:

| Temperaturangabe des Lufttherm. | Temperaturangabe des Quecksilbertherm. | Temperaturangabe des Lufttherm. | Temperaturangabe des Quecksilbertherm. |
|---|---|---|---|
| 0° | 0° | 60° | 60°,18 |
| 10° | 10°,08 | 70° | 70°,14 |
| 20° | 20°,14 | 80° | 80°,10 |
| 30° | 30°,18 | 90° | 90°,05 |
| 40° | 40°,20 | 100° | 100°,00. |
| 50° | 50°,20 | | |

Aus diesem Gange des Quecksilberthermometers ergibt sich, dass innerhalb 0° und 100° das zweite Glied in dem oben für $\Delta_t$ hingeschriebenen Ausdrucke negativ ist, und dass das dritte auf den Gang der Temperatur ohne Einfluss ist. Nach den Versuchen von Regnault sollte sich nun die Ausdehnung des Quecksilbers (§. 5) darstellen lassen durch die Gleichung

$$\alpha_t = at + bt^2,$$

welche bis 300° ihre Gültigkeit beibehalten soll. Daraus würde, verbunden mit dem eben gezogenen Schlusse, dass $b' > b$, für $\Delta_t$ sich die Gleichung ergeben

$$\Delta_t = (a - a')\, t - (b' - b)\, t^2,$$

da wir nach den Versuchen von Fizeau auch $c'$ gleich 0 setzen dürfen. Hieraus ergibt sich dann weiter, dass über 100° das Quecksilberthermometer tiefer zeigen müsste als das Luftthermometer. Dem entsprechen nun aber die übereinstimmenden Versuche von Regnault[3]) und Magnus[4]) über den Gang der Quecksilberthermometer keineswegs, aus denselben ergibt sich, dass in Temperaturen über 100° die Angaben der Quecksilberthermometer höher sind als diejenigen der Luftthermometer. Von den in folgender Tabelle mitgetheilten Zahlen sind die von Magnus an einem halb Kali- halb Natron-Glas, wahrscheinlich Thüringer, erhalten, die von Regnault benutzten Gläser sind über jeder Columne näher bezeichnet. Das Krystallglas ist ein Bleiglas mit ungefähr 34 Procent Bleioxyd, das ordinäre Glas ist ein sehr kieselsäurereiches Natronglas, ähnlich war das grüne Glas zusammengesetzt, während das schwedische Glas ein Kaliglas ist.

1) *Regnault*, Mémoires de l'Acad. T. XXI. p. 226 ff.
2) *Recknagel*, Poggend. Ann. Bd. CXXIII.
3) *Regnault* a. a. O. Mém. de l'Acad. T. XXI.
4) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. LVII.

| Angabe des Luftthern. | Angaben der Thermometer | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | von Magnus | aus Krystall von Choisy-le-Roy | aus ordinärem Glas | aus grünem Glas | aus schwedischem Glas |
| 100° | 100° | 100° | 100° | 100° | 100° |
| 130 | — | 130,20 | 129,91 | 130,14 | 130,07 |
| 150 | 151,26 | 150,40 | 149,80 | 150,30 | 150,15 |
| 180 | — | 180,80 | 179,63 | 180,60 | 180,33 |
| 200 | 202,54 | 201,25 | 199,70 | 200,80 | 200,50 |
| 230 | — | 232,16 | 229,85 | 231,42 | 230,99 |
| 250 | 254,68 | 253,00 | 250,05 | 251,85 | 251,44 |
| 280 | — | 284,48 | 280,52 | 282,85 | — |
| 300 | 305,59 | 305,72 | 301,08 | — | — |
| 330 | 339,97 | 338,22 | 332,40 | — | — |
| 350 | — | 360,50 | 354,00 | — | — |

Man sieht, wie die Angaben der verschiedenen Thermometer mit steigender Temperatur immer ungleicher werden, so dass bei genauern Versuchen die Angaben der Quecksilberthermometer nicht mehr vergleichbar, somit unbestimmt sind. Man muss daher die Temperaturen immer nach Graden des Luftthermometers angeben. Indess kann man sich doch dazu der Quecksilberthermometer bedienen, indem man dieselben nach dem Luftthermometer graduirt. Es bedarf dazu aber für jedes Thermometer einer Versuchsreihe, indem man eine Anzahl Vergleichungen anstellt. Daraus kann man dann mit Hülfe einer Interpolationsformel alle Angaben des Quecksilberthermometers auf solche des Luftthermometers reduciren. Es wird das sogar im allgemeinen das Bequemste sein, da es zur Temperaturbestimmung mit dem Luftthermometer jedesmal eines eigenen Versuches bedarf.

Wenn man in dieser Weise durch eine hinreichende Anzahl von Versuchen für jedes Quecksilberthermometer die Elemente zu einer Graduirung nach Graden des Luftthermometers beschafft, so erreicht man genauere Resultate als durch die sorgfältigste Calibrirung, und deshalb sollte zu genauen physikalischen Messungen kein Thermometer gebraucht werden, welches nicht für die ganze Länge seiner Skala nach dem Luftthermometer graduirt ist.

Der Gang des Thermometers aus ordinärem Glase schon in der letzten Tabelle, noch mehr aber in Verbindung mit den Zahlen von Recknagel, mit denen die wenigen Beobachtungen Regnault's zwischen 0° und 100° an denselben Thermometern, mit welchen die in der Tabelle enthaltenen Zahlen erhalten wurden, übereinstimmen, zeigen, dass die Regnault'sche Gleichung für die Ausdehnung des Quecksilbers nicht ausreichend ist. Denn da die Curve, welche die Temperaturen des Quecksilberthermometers verglichen mit denen des Luftthermometers angibt, die hierbei als Abscissenaxe genommenen

Temperaturen des Luftthermometers dreimal schneidet, bei 0°, bei 100° und bei etwa 250°, so kann die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers, bezogen auf die Temperatur des Luftthermometers nur durch eine Gleichung von der Form

$$\Delta_t = (a - a')\, t + (b - b')\, t^2 + c \,.\, t^3$$

dargestellt werden. Dasselbe gilt dann auch von der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers, die wir erhalten, wenn in dieser Gleichung $a'$ und $b'$ gleich Null gesetzt werden. Recknagel hat deshalb aus seinen und Regnault's thermometrischen Versuchen, bei welch letztern das Volumen des Gefässes bei 0° sowie die Ausdehnung des Glases gegeben ist, die Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers neu berechnet, und von denselben folgende Tabelle gegeben[1].

| Temperatur nach dem Luftherm. $T$ | Mittlerer Ausdehnungs-coefficient von $0 - T$ | Temperatur nach dem Luftherm. $T$ | Mittlerer Ausdehnungs-coefficient von $0 - T$ |
|---|---|---|---|
| 10° | 0,00018038 | 110° | 0,00018174 |
| 20 | 0,00018047 | 120 | 0,00018198 |
| 30 | 0,00018057 | 130 | 0,00018222 |
| 40 | 0,00018068 | 140 | 0,00018246 |
| 50 | 0,00018079 | 150 | 0,00018270 |
| 60 | 0,00018091 | 160 | 0,00018295 |
| 70 | 0,00018104 | 170 | 0,00018321 |
| 80 | 0,00018119 | 180 | 0,00018348 |
| 90 | 0,00018135 | 190 | 0,00018376 |
| 100 | 0,00018153 | 200 | 0,00018405 |

Dieser Gang der Ausdehnungscoefficienten lässt sich mit grosser Genauigkeit darstellen durch die Gleichung

$$\frac{\alpha_t}{T} = 0{,}00018018 + 0{,}0000000094\ T + 0{,}00000000005\ T^2,$$

welche zeigt, dass das Quecksilber ein ähnliches Ausdehnungsgesetz hat, wie alle Flüssigkeiten. Es stimmt diese Gleichung im übrigen auch besser mit Regnault's eigenen Versuchsresultaten als die im §. 5 von Regnault angegebene und die nach dieser aufgestellten Tabelle.

## §. 13.

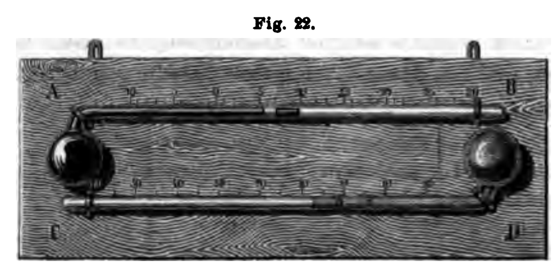
**Beschreibung einiger Thermometer. Maximum- und Minimumthermometer.** Es ist in vielen Fällen, besonders zu meteorologischen Beobachtungen wünschenswerth, die höchste oder die tiefste Temperatur zu kennen, welche an irgend einer Stelle, oder in irgend einem Zeitraum vor-

1) *Recknagel*, Poggend. Ann. Bd. CXXIII.

kommt, ohne dass man im Stande ist, selbst durch fortgesetzte Beobachtu
dieselbe zu bestimmen. Zu dem Zwecke sind eine Anzahl selbstregistrire
Apparate construirt worden, welche die höchste oder tiefste Tempera
welcher sie ausgesetzt sind, angeben, oder durch einen einfachen Ver
nachträglich bestimmen lassen.

Eines der ältesten Instrumente dieser Art ist Rutherford's Thermom
graph [1]). Derselbe besteht aus zwei horizontal auf einer Skala befesti
Thermometern (Fig. 22). Das eine derselben, *AB*, ein Quecksilberthe
meter, dient zur An
des Maximum der Te
ratur. Zu dem Ende i
die Thermometerröhre
das Quecksilber ein kl
Stahlstiftchen gebracht
dessen Enden kleine K
chen angeschmolzen
so klein, dass das S

Fig. 22.



chen ohne starke Reibung in der Röhre sich bewegt. Im Beginne der
während welcher der Apparat das Maximum der Temperatur angeben
wird durch eine Neigung desselben bewirkt, dass das Stiftchen gerade an
Ende des Quecksilberfadens liegt. Steigt nun die Temperatur, so schiebt
Quecksilber den Stift vor sich her, sinkt sie wieder, so zieht das Quecks
sich wieder zurück, ohne den Stift mitzunehmen. Er bleibt somit dort lie
wo das Quecksilber bei der höchsten Temperatur ihn hingelegt hat.
Theilstrich der Skala, wo das dem Quecksilber zugewandte Ende des St
liegt, wenn man nach einiger Zeit beobachtet, gibt die höchste Temper
an, welche in der seit Einrichtung des Apparates verflossenen Zeit
gekommen ist.

Das zweite Thermometer, *CD*, welches als Minimumthermometer di
soll, hat als thermometrische Substanz Weingeist; die Skala für diese
empirisch nach einem Quecksilberthermometer aufgetragen. In das The
meter ist ein kleines Glasstäbchen eingebracht, welches an der gege
gewandten Seite ein kleines Knöpfchen von schwarzem Glase besitzt, so
es sich noch ohne Reibung in dem Thermometerrohr verschiebt. Hebt
den Apparat bei *C*, so kann man leicht bewirken, dass das Glasstäbchen
ständig in den Weingeist eintaucht, das Kügelchen aber gerade an der Vo
fläche des Weingeistfadens anliegt. Wenn dann die Temperatur sinkt und
Weingeistfaden sich zusammenzieht, so nimmt er das Glasstäbchen in F
der Adhäsion des Weingeistes an der Kugel mit sich, steigt die Tempera
so fliesst der Weingeist an dem Stäbchen vorbei und lässt es liegen.

---

1) *Rutherford*, Edinburg Philos. Transact. T. III. 1794. Gilbert's Annalen X

Theilstrich, an welchem das Glaskügelchen liegt, gibt somit die niedrigste Temperatur an, welche seit der Einrichtung des Apparates verflossen ist. Wenn einmal das Glasstäbchen im Weingeist ist, braucht man nur den Apparat bei *BD* etwas zu heben und leicht zu erschüttern, um zu bewirken, dass das Glasstäbchen bis zum Ende des Weingeistfadens fällt, und dort liegen bleibt; man richtet somit, da dieselbe Neigung das Stahlstiftchen an das Ende des Quecksilberfadens bringt, zugleich das Maximum- und Minimumthermometer zu der Beobachtung ein.

Fig. 23.

Die Anwendbarkeit dieses Apparates beschränkt sich auf Beobachtungen, bei welchen derselbe nicht bewegt zu werden braucht, da die geringste Erschütterung die Lage der Stäbchen ändert, somit die Angaben unsicher macht. Deshalb ist es z. B. nicht geeignet, die Temperaturzunahme in der Erde mit der Tiefe nachzuweisen. Zu diesem Zwecke hat daher Magnus[1]) ein anderes Maximumthermometer construirt. Dasselbe besteht (Fig. 23) aus einem gewöhnlichen Thermometer, dessen Ende jedoch nicht geschlossen, sondern in eine feine Spitze ausgezogen ist. Das Thermometer wird zunächst wie ein gewöhnliches Thermometer gefüllt, so dass bei irgend einer Temperatur *T* das Quecksilber bis gerade an die Spitze des Apparates reicht, und dann in der gewöhnlichen Weise sein Nullpunkt bestimmt. Der Abstand des Nullpunktes bis zur Spitze wird dann ebenfalls genau so graduirt, wie ein gewöhnliches Thermometer, so dass dasselbe, mit einem gewöhnlichen Thermometer in denselben Raum gebracht, dieselbe Anzahl von Graden angibt.

Wird nun das Thermometer in einen Raum gebracht, dessen Temperatur höher ist als *T*, bei welcher das Quecksilber bis zu der Spitze reichte, so fliesst Quecksilber aus. Dasselbe reicht daher bei der Temperatur *T* nicht mehr bis zur Spitze, sondern erst bei der höchsten Temperatur, bei welcher der Theil des Quecksilbers, der in dem Thermometer keinen Platz mehr fand, ausfloss. Um daher diese Temperatur zu bestimmen, hat man das Thermometer nur zu erwärmen, bis das Quecksilber wieder an der Spitze steht, und die dazu nothwendige Temperatur zu beobachten; dies ist dann die Temperatur, der das Thermometer ausgesetzt war. Man kann zur Bestimmung der Temperatur sogar noch einfacher verfahren, man bringt das Thermometer nur in den Raum, bei dessen Temperatur *T* das Quecksilber vor dem Versuche bis an die Spitze reichte und beobachtet, wie viel Grade es jetzt weniger anzeigt. Diese Differenz zu *T* hinzugefügt, gibt dann schon die gesuchte Temperatur, denn erwärmen wir dann das Thermometer um so viel Grade, als diese Differenz beträgt, so reicht das Quecksilber wieder bis zur Spitze.

1) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. XXII.

Ein auf einem ähnlichen Princip beruhendes Minimumthermometer rührt von Walferdin her. Die Einrichtung desselben zeigt Fig. 24. Die Thermometerröhre mündet in dem Gefäss mit einer Spitze. Das Gefäss ist nur so weit mit Quecksilber angefüllt, dass die Spitze $C$ die Oberfläche des Quecksilbers nicht erreicht, dann ist das Gefäss mit Alkohol vollständig gefüllt, so dass der Alkohol noch zum Theil in die Röhre ragt. Man kühlt nun den Apparat so weit ab, dass seine Temperatur jedenfalls tiefer ist als das zu beobachtende Minimum, und kehrt ihn dann um. Dann ist die Spitze mit Quecksilber bedeckt, und bei einer Erwärmung des Gefässes dringt dann Quecksilber in die Röhre, welches dort bleibt, wenn man dem Apparat wieder seine gewöhnliche Lage gibt.

Fig. 24.

Steigt dann die Temperatur, so tritt jetzt Alkohol in die Röhre, und treibt den vorhin eingetretenen Quecksilberfaden vor sich her, sinkt die Temperatur, so zieht sich der Quecksilberfaden an die Spitze und fällt zum Theil wieder in das Gefäss herab. Wird die Temperatur wieder diejenige, auf welche der Apparat vorher abgekühlt war, so fällt der Faden ganz wieder herab. Steigt sie aber wieder, ehe sie so weit herabgesunken war, so wird der in der Röhre noch zurückgebliebene Faden wieder von dem in dieselbe aufsteigenden Alkohol fort geschoben. Man erhält daher die tiefste Temperatur, bis zu welcher der Apparat abgekühlt war, wenn man diejenige aufsucht, bei welcher der Faden wieder unten an der Spitze steht.

Als Apparate, welche weniger dazu dienen, genaue Messungen der Temperatur zu liefern, als dazu, eine Zunahme oder Abnahme der Temperatur zu zeigen, hat man vielfach Metallthermometer construirt. Bei den meisten Metallthermometern benutzt man die verschiedene Ausdehnung mehrerer Metalle zu diesem Zwecke. Einer der verbreitetsten Apparate der Art ist Holzmann's Taschenthermometer; die Einrichtung desselben ist im Princip dieselbe wie diejenige des im ersten Theile beschriebenen Anäroidbarometer, nur ist die mit Luft gefüllte Röhre, welche in Folge des äussern Luftdrucks sich mehr oder weniger krümmt, hier durch einen gekrümmten Metallstreifen ersetzt, der aus zwei Metallen, Stahl und Kupfer, besteht, die ihrer ganzen Länge nach an einander genietet sind. Nimmt das Kupfer die innere Seite des Bogens, der Stahl die äussere ein, so streckt sich der Streifen bei wachsender Temperatur, da das Kupfer sich stärker ausdehnt als das Eisen, sinkt die Temperatur, so krümmt sich der Bogen stärker, da das Kupfer sich stärker zusammenzieht als der Stahl. Die Bewegung des freien Endes des Streifens wird dann gerade wie beim Anäroidbarometer auf einen Zeiger übertragen, dessen Ende auf eine Theilung zeigt. Das Thermometer wird nach einem Quecksilberthermometer graduirt.

Aeusserst empfindlich für die geringsten Schwankungen der Temperatur ist Breguet's Metallthermometer. Dasselbe besteht aus einem von drei Metallen zusammengenieteten Streifen; die Metalle, Silber, Gold und Platin,

sind so zusammengelegt, dass Silber und Platin aussen, das Gold in der Mitte liegt. Der Streifen wird dünn zu einem Bande ausgewalzt, welches circa $2^{mm}$ breit und $0^{mm},2$ dick ist. Dieses Band wird dann in Form einer Spirale (Fig. 25) aufgerollt, so dass das Silber im Innern der Spirale ist, das Platin aussen; die Spirale wird dann an einem Träger aufgehängt, so dass dieselbe gerade über der Mitte einer mit einer Kreistheilung versehenen Scheibe schwebt. An dem untern Ende der Spirale ist ein leichter Zeiger befestigt, der auf die Theilung zeigt. Wegen der stärkern Ausdehnung des Silbers dreht sich bei steigender Temperatur die Spirale auf; bei sinkender wird sie stärker gewunden, und dieses Auf- und Zuwinden wird an der Bewegung des Zeigers beobachtet. Die Grade auf der Theilung werden nach einem Quecksilberthermometer aufgetragen. Wegen ihrer sehr geringen Masse nimmt die Spirale fast momentan die Temperatur der Umgebung an, so dass das Thermometer die geringsten Schwankungen der Temperatur anzeigt.

Fig. 25.



Zur Messung in hohen Temperaturen, über 400°, sind nur die Luftthermometer geeignet, da wir das Ausdehnungsgesetz der festen Körper und der Flüssigkeiten, wenn dieselben überhaupt noch als solche in diesen Temperaturen bestehen können, in so hohen Temperaturen auch nicht annähernd kennen. Durch diese Unsicherheit werden allerdings auch die Angaben des Luftthermometers etwas ungenau, indess ist in den meisten Fällen, wo so hohe Temperaturen zu bestimmen sind, nicht einmal die Genauigkeit zu erreichen, welche das Thermometer gestattet. Als Gefäss des Thermometers wandte man früher Gold oder Platin an; seitdem indess durch Graham wie Deville und Troost nachgewiesen ist, dass in der Glühhitze die Gase Metalle zu durchdringen vermögen, wendet man Gefässe von Porcellan an, deren Form und Verbindungsweise mit den übrigen Theilen des Thermometers ähnlich wie bei den von uns beschriebenen Thermometern ist. Ja man kann die beschriebenen Thermometer, das Magnus'sche oder Jolly'sche direkt als Pyrometer gebrauchen, wenn man das Glasgefäss durch ein Porcellangefäss mit engem hinreichend langem Rohr ersetzt und dieses dann an das Glasrohr des Thermometers ankittet [1]).

---

1) Die Beschreibung einer grossen Anzahl anderer zu besondern Zwecken construirter Thermometer, sowie diejenige der früher vielfach benutzten Pyrometer siehe in Gehler's physikal. Wörterbuch II. Aufl. Bd. VII, 2, Artikel Pyrometer und Bd. IX, 2, Artikel Thermometer.

## §. 14.

**Maass der Wärme.** Wir haben schon mehrfach darauf aufmerksam gemacht, dass wir mit dem Thermometer nur ein Maass des von der Wärme in den Körpern hervorgebrachten Zustandes erhalten, den man als höhere oder tiefere Temperatur bezeichnet, dass wir keineswegs mit demselben die Wärme messen, welche diesen Zustand hervorgebracht hat. Es versteht sich nun aber von selbst, dass man zu dem Studium der Wärmeerscheinungen auch eines Maasses der Wärme selbst bedarf, welche die verschiedenen Wirkungen der Wärme hervorbringt. Da wir das Wesen der Wärme bisher noch in keiner Weise bestimmen können, so ist ein Wärmemaass nur durch Annahme einer bestimmten Wärmemenge als Einheit zu erhalten, ebenso wie wir ein Maass für Längen nur durch Annahme einer bestimmten Längeneineit erhalten können. Als eine solche Einheit für die Wärme hat man nun ganz allgemein jene Wärmemenge angenommen, welche man einem Kilogramm Wasser von der Temperatur $0^0$ hinzuführen muss, damit die Temperatur desselben auf $1^0$ steigt. Diese Wärmemenge bezeichnet man als eine Wärmeeinheit. Diejenige Wärmemenge, welcher man dann $n$ Kilo Wasser zuzuführen hat, um dieselben von der Temperatur $0^0$ auf $1^0$ zu bringen, sind dann $n$ Wärmeeinheiten. Dies vorausgesetzt, können wir nun leicht zeigen, dass man mit grosser Annäherung einfach jene Wärmemenge als Einheit bezeichnen kann, welche ein Kilogramm Wasser um $1^0$ erwärmt. Denn mischt man $n - 1$ Kilogramm Wasser von $0^0$ mit einem Kilogramm von $n^0$, so erhält man, wenn der Versuch mit der gehörigen Vorsicht angestellt ist, $n$ Kilogramme Wasser, deren Temperatur von $1^0$ kaum verschieden ist. Man bezeichnet daher auch häufig, allerdings nicht ganz genau, als Wärmeeinheit die Wärmemenge, welche einem Kilogramm Wasser zugeführt, demselben eine Temperaturerhöhung um einen Grad ertheilt.

Auf diese Weise sind wir nun direkt im Stande, die Wärme, welche zur Hervorbringung irgend einer Erscheinung gebraucht ist, in einem bestimmten Maasse zu messen. Die Wärmemenge, welche gebraucht wird, um irgend einem andern Körper eine bestimmte Temperaturerhöhung zu ertheilen, erhalten wir, indem wir diesen Körper in einer gewogenen Quantität Wasser abkühlen, und dabei die Temperaturerhöhung des Wassers beobachten. Das Produkt aus dem Wassergewicht und der Anzahl Grade, um welche sich dasselbe erwärmt hat, gibt uns direkt die Anzahl Wärmeeinheiten, welche der betreffende Körper bei der Abkühlung von der höhern auf die niedere Temperatur abgegeben hat. Diese selbe Wärmemenge würde also auch den Körper wieder von der niedern auf die höhere Temperatur erwärmen. Die Wärmemenge, welche ein Kilogramm dieses Körpers gebrauchen würde, um dieselbe Temperaturerhöhung zu erhalten, finden wir dann, indem wir die eben gefundene Wärmemenge durch das Gewicht des Körpers dividiren, und die Wärmemenge, welche ein Kilogramm des Körpers gebraucht, um die Tem-

peraturerhöhung von $1^0$ zu erhalten, indem wir die zuletzt gefundene Wärmemenge noch durch die Anzahl von Graden dividiren, um welche sich der Körper im Wasser abgekühlt hatte. Ist also $M$ die Wassermenge, welche bei diesem Versuche sich von der Temperatur $\tau$ auf die Temperatur $t$ erwärmt hat, und ist $P$ das Gewicht des Körpers, welcher sich von der Temperatur $T$ auf $t$ abgekühlt, und indem er die in ihm enthaltene Wärme an das Wasser abgab, das Wasser erwärmte, so ist

$$c = \frac{M(t - \tau)}{P(T - t)}$$

die Wärmemenge, welche ein Kilogramm des betreffenden Körpers zur Temperaturerhöhung von $1^0$ brauchte, dabei vorausgesetzt, dass der Körper für jeden Grad dieselbe Wärmemenge erfordert. Ob das der Fall ist, werden wir später genauer untersuchen.

Die Wärmemenge $c$ nennt man die specifische Wärme oder auch die Wärmecapacität des betreffenden Körpers.

Mit Hülfe derselben können wir die einem Körper zuzuführende Wärmemenge, um seine Temperatur um $t^0$ zu erhöhen, oder auch die von demselben abzugebende Wärmemenge, damit seine Temperatur um $t^0$ niedriger wird, sofort angeben, dieselbe ist

$$Q = P \, . \, c \, . \, t,$$

wenn eben $P$ das Gewicht des Körpers ist.

Die Methoden, durch welche man die Grösse $c$ für die verschiedenen Körper genauer bestimmt als durch den vorhin angedeuteten einfachen Versuch, werden wir an einer andern Stelle besprechen; wenn wir zunächst Wärmemengen in Betracht zu ziehen haben, setzen wir die Wärmecapacität der Körper als bekannt voraus. Es genügt uns hier, zu wissen, wie man mit Hülfe der Thermometer zu einem Maasse der Wärme selbst gelangen kann.

## §. 15.

**Berücksichtigung der Temperatur bei Längenmessungen.** Die Ausdehnung der Körper durch die Wärme ist überall von Einfluss bei Maassbestimmungen, und es ist deshalb nothwendig, dieselben zu berücksichtigen. Alle Längenmaasse sind zunächst bei einer bestimmten Temperatur getheilt, die Angaben der absoluten Längen gelten daher nur bei dieser Temperatur; ist die Temperatur des Maassstabes höher als jene, bei der er getheilt ist, so werden die Angaben des Maassstabes zu klein, da dann jeder Theil desselben sich verlängert hat, somit eine gegebene Länge an dem Maasse eine kleinere Anzahl von Theilen bedeckt; ist die Temperatur des Maassstabes niedriger, so ist das Umgekehrte der Fall, seine Angaben werden zu gross. Die Temperatur, bei welcher der Maassstab getheilt ist, wird bei den genauern Messapparaten, wie den Kathetometern, stets an den Apparaten bemerkt, und zugleich ist stets an denselben ein Thermometer angebracht, welches die

Temperatur desselben angibt. Beobachtet man nun mit einem solchen Maassstabe bei einer Temperatur, welche um $t^0$ höher als jene ist, bei welcher er getheilt wurde, eine Länge von $L^{mm}$, so ist die wahre beobachtete Länge $L'$

$$L' = L(1 + \beta t),$$

worin $\beta$ der lineare mittlere Ausdehnungscoefficient der Substanz des Maassstabes für $1^0$ von $0^0$ bis $t^0$ ist. Denn jedes einzelne Millimeter der Theilung ist durch die Temperaturerhöhung im Verhältnisse 1 zu $1 + \beta t$ länger geworden, man hat also an dem Apparate nicht $L^{mm}$ sondern $L^{mm}(1 + \beta t)$ abgelesen.

Ist dagegen die Temperatur des Maassstabes um $t^0$ niedriger, als die Temperatur bei der Theilung war, so ist jedes Millimeter desselben im Verhältniss $1 + \beta t$ zu 1 kleiner geworden, die wahre Länge $L'$ in Millimeter ist daher, wenn $L^{mm}$ beobachtet sind,

$$L' = \frac{L}{1 + \beta t} = L(1 - \beta t).$$

Ist z. B. der Maassstab von Silber, so würde $\beta = 0{,}00001909$ sein, und der Einfluss kann dann in einzelnen Fällen von grosser Bedeutung sein. Nehmen wir an, die Theilung des Maassstabes sei bei $0^0$ vorgenommen, und man beobachte bei der Temperatur $t$ das Barometer; die gefundene Barometerhöhe sei $H$. Würde die Ausdehnung des Maassstabes nicht berücksichtigt, so würde man zur Reduction dieser Beobachtung auf $0^0$ erhalten

$$H' = \frac{H}{1 + \alpha t} = H(1 - \alpha t),$$

worin $\alpha$ den Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers bedeutet, $\alpha = 0{,}0001801$. Es würde das jedoch unrichtig sein, denn die beobachtete Höhe von $H^{mm}$ an dem silbernen Maassstabe ist in Folge der Ausdehnung des Silbers in der That gleich

$$H^{mm}(1 + 0{,}0000191\, t),$$

die Barometerhöhe auf $0^0$ reducirt somit

$$H' = \frac{H^{mm}(1 + 0{,}0000191\, t)}{1 + 0{,}001801 \,.\, t}$$

$$H' = H^{mm}(1 + 0{,}0000191\, t)(1 - 0{,}000180\, t) = H^{mm}(1 - 0{,}000161\, t),$$

wenn wir die Produkte $\alpha\beta$ und die höhern Potenzen von $\alpha$ und $\beta$ vernachlässigen. Die wirkliche Barometerhöhe bei $0^0$ ist also nicht unbeträchtlich grösser, als wir sie ohne Berücksichtigung der Ausdehnung des Maassstabes erhalten würden. Wäre z. B. $H$ gleich $760^{mm}$ und $t = 20^0$, so würde der Unterschied $0^{mm},3$ betragen. Gleiches gilt, wenn die Skala auf Glas geätzt ist, wenn dann auch der durch Nichtbeachtung der Ausdehnung des Glases entstehende Fehler nicht so gross ist. Ist die Theilung des Glases bei $0^0$ verfertigt, so wird man zur Reduction der Barometertheilung als Ausdehnungscoefficienten des Glases 0,000008 anwenden können, und erhält dann aus der beobachteten Barometerhöhe $H$ die auf $0^0$ reducirte aus der Gleichung

$$H' = H^{mm}(1 - 0{,}000171\, t).$$

Es ist indess immer wohl darauf zu achten, bei welcher Temperatur der gewandte Maassstab getheilt ist; wenn er, wie das meist der Fall ist, für genannte gewöhnliche oder mittlere Temperaturen, 15°, getheilt ist, so rd die Correction eine andere. Bei Barometerbeobachtungen z. B. ist dann e Höhe der Quecksilbersäule auf 0° und diejenige des Maassstabes auf mitt-re Temperatur zu reduciren; bezeichnen wir dieselbe mit $t'$, so würde die eductionsformel sein

$$H = H^{mm}\,(1 - \alpha t)\,(1 + \beta\,(t - t')).$$

Von ähnlichem Einfluss ist die Ausdehnung der Körper bei Zeitmessungen urch Uhren. Die Zeit wird dort bekanntlich durch fallende Gewichte oder n den Taschenuhren durch eine sich aufwindende Feder gemessen; der Gang ler Uhren wird aber regulirt durch die Bewegung des Pendels oder der sogenannten Unruhe, einem kleinen durch eine Feder getriebenen Rädchen, in den Taschenuhren. Durch eine Erhöhung der Temperatur wird nun das Pendel länger oder bei der Unruhe die Masse des Rädchens weiter von der Drehungsaxe entfernt. Beides verlangsamt den Gang des Regulators, somit auch den der Uhr. Um nun diesen Einfluss der Temperatur zu eliminiren, wendet man bei den feinern Uhren Compensationspendel oder Compensationsunruhen an. Die Compensationspendel sind meist aus Eisenstäben und Messingstäben verfertigt, welche in folgender Weise zusammengesetzt sind. Zwei eiserne Stangen $a$, $a$ sind durch Querleisten oben und unten zu einem Rahmen verbunden. Bei $e$ sind auf die untere Querleiste zwei Messingstangen $b$, $b$, fest aufgesetzt. Letztere sind oben umgebogen und tragen bei $f$ wieder zwei Eisenstangen $a'$, $a'$. Diese sind dann wieder unten umgebogen und bei $g$ sind an ihnen wieder zwei aufsteigende Messingstangen $b'$, $b'$, befestigt. An der Querleiste, welche diese beiden Messingstangen oben verbindet, ist dann schliesslich wieder eine Eisenstange $a''$ befestigt, welche die Pendellinse $l$ trägt. Die Aufhängevorrichtung des Pendels $A$ ist an der obern Querleiste befestigt. Wie man sieht, sinkt in Folge dieser Zusammenstellung die Pendellinse durch die Ausdehnung der Eisenstangen $a$, $a'$, $a''$, wird aber wieder gehoben durch die Ausdehnung der beiden Messingstangen, und zwar, da der Ausdehnungscoefficient des Eisens 0,0000125, der des Messings 0,0000187 ist, wird die Linse durch die Ausdehnung des Messings wieder ebenso viel gehoben, wie sie durch die Ausdehnung des Eisens gesenkt wird. Denn die Länge $l$ des Pendels können wir gleichsetzen

Fig. 26.



$$l = a - b + a' - b' + a'' = 3\,a - 2\,b,$$

da alle Stangen fast gleich lang sind. Bei einer Temperaturerhöhung um Grade wird daher die Länge:

$$l = 3a\,(1 + 0{,}0000125\,t) - 2b\,(1 + 0{,}0000187\,t)$$

$$l = a\,(3 + 0{,}0000375\,t) - b\,(2 + 0{,}0000374\,t) = 3a - 2b,$$

sie bleibt also ungeändert dieselbe.

Eine andere Art der Compensation ist diejenige mit Quecksilber. Die Pendellinse ist in dem Falle durch einen nicht ganz vollständig mit Quecksilber gefüllten Glascylinder ersetzt, der an dem untern Ende einer einfachen Pendelstange befestigt ist; in Folge der Ausdehnung der Pendelstange sinkt dann zwar dieser Cylinder hinab, in Folge der Ausdehnung des Quecksilbers wird dann aber der Schwerpunkt des Gewichtes wieder ebenso stark gehoben, also die Verlängerung des Pendels compensirt.

Die Compensation der Unruhen in den Chronometern beruht auf dem Principe der Holzmann'schen Metallthermometer. Der Umfang des Rädchens besteht aus zwei Metallen, Stahl und Messing, von denen letzteres die äusserste Stelle einnimmt, und ist an zwei Stellen aufgeschnitten. Wenn nun durch Erwärmung die Radien des Rädchens sich ausdehnen und dadurch die Masse des Ringes von der Drehungsaxe entfernt wird, so tritt zugleich in Folge der stärkern Ausdehnung des Messings eine stärkere Krümmung des Radumfanges ein, und dadurch werden zwei kleine Gewichte an den Aufschnitten des Umfanges der Drehungsaxe wieder so viel genähert, dass das Trägheitsmoment des Rades ungeändert bleibt.

## §. 16.

**Berücksichtigung der Temperatur bei Wägungen und Dichtigkeitsbestimmungen.** Im ersten Theile haben wir gelegentlich der Ausdehnung des Archimedischen Principes auf die Gase erwähnt, dass bei genauen Wägungen das Gewicht der von den Gewichten und der von dem abzuwägenden Körper verdrängten Luft mit in Rechnung gezogen werden müsse. Es ist das immer nothwendig, wenn man das Gewicht eines Körpers, wie es jetzt die genauen Wagen thun, bis auf Milligramme oder gar zehntel Milligramme angeben will: thut man es nicht, so sind die beiden letzten Decimalen fehlerhaft, und die gegebene Genauigkeit ist nur eine eingebildete. Um nun diese Correction mit Genauigkeit angeben zu können, ist es nothwendig, ausser auf den Barometerstand auf die Temperatur zu achten, bei welcher die Wägung vorgenommen ist. Denn mit dieser ändert sich das Volum des Körpers, somit das der verdrängten Luft, ferner die Dichtigkeit der Luft, und schliesslich, wie wir demnächst zeigen werden, die Menge des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes.

Um nun die einzelnen Correctionen anzubringen, sei das wahre Gewicht eines gegebenen Körpers gleich $Q$; das Gewicht desselben in der Luft wird dann gleich $Q'$, gleich der Differenz dieses wahren Gewichtes und dessen der aus der Stelle gedrängten Luft sein. Ist nun $d$ die Dichtigkeit des Körpers bei 0°, so würde sein Volumen bei 0° sein

$$\frac{Q}{d},$$

und ist $t$ die Temperatur, bei welcher er gewogen wird, sowie $\beta$ sein cubischer Ausdehnungscoefficient für 1° C., so ist sein Volumen bei der Wägung

$$\frac{Q}{d}(1 + \beta t).$$

Ist nun $q$ das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft zur Zeit, wo das Gewicht des Körpers bestimmt wird, so ist das Gewicht der aus der Stelle gedrängten Luft

$$q \cdot \frac{Q}{d}(1 + \beta t),$$

somit das scheinbare Gewicht $Q'$

$$Q' = Q \left\{ 1 - \frac{q}{d}(1 + \beta t) \right\}.$$

Das Gewicht $q$ eines Cubikcentimeter Luft ändert sich nun je nach dem Barometerstande, dem Thermometerstande und dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft. Ist $\delta$ das Gewicht eines Cubikcentimeters trockener Luft bei der Temperatur 0° und einem Drucke von $760^{mm}$, so wird nach dem Mariotte'schen Gesetze das Gewicht bei derselben Temperatur und einem Drucke von $h^{mm}$

$$q' = \delta \cdot \frac{h}{760}.$$

Steigt nun die Temperatur von 0° auf $t^0$, so wird das Volumen der Luft im Verhältniss von 1 zu $1 + \alpha t$ grösser, wo $\alpha$ der Ausdehnungscoefficient der Luft für 1° C. ist, die Dichtigkeit und somit das Gewicht von 1 Cm. Cub. in demselben Verhältnisse kleiner. Bei $t^0$ wird somit

$$q' = \delta \cdot \frac{h}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}.$$

Die Temperatur $t$ gibt uns unmittelbar die Beobachtung des Thermometers; die Grösse $h$ erhalten wir aus dem Barometerstand $H$ wie folgt. Der Barometerstand misst nicht allein den Druck der Luft, sondern auch den Druck einer gewissen Quantität in der Luft vorhandener Dämpfe; bezeichnen wir diesen mit $T$, so ist der Druck der trockenen Luft

$$h = H - T.$$

Wie wir nun demnächst nachweisen werden, ist das Gewicht eines Cubikcentimeter Dampf unter dem Drucke $T$ gleich $^5/_8$ des Gewichtes eines Cubikcentimeters Luft, welcher unter demselben Drucke $T$ steht, oder

$$q'' = {}^5/_8\, \delta \cdot \frac{T}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}.$$

Der bei dem Barometerstande $H$ verdrängte Cubikcentimeter Luft besteht demnach aus einem Cubikcentimeter trockener Luft unter dem Drucke $H - T$ und einem Cubikcentimeter Dämpfen unter dem Drucke $T$, das Gewicht $q$ ist demnach

$$q = q' + q'' = \delta \cdot \frac{H-T}{760} \cdot \frac{1}{1+\alpha t} + {}^5/_8\, \delta \cdot \frac{T}{760} \cdot \frac{1}{1+\alpha t}$$

$$q = \delta\, \frac{H - {}^3/_8\, T}{760} \cdot \frac{1}{1+\alpha t} \cdot$$

Setzen wir diesen Werth von $q$ in unsere Gleichung für $Q'$, so erhalte: wir für das scheinbare Gewicht eines Körpers, dessen wahres Gewicht $Q$ ist,

$$Q' = Q \left\{ 1 - \frac{\delta}{d} \cdot \frac{1+\beta t}{1+\alpha t} \cdot \frac{H - {}^3/_8\, T}{760} \right\}.$$

Haben wir nun irgend einen Körper auf der Wage gewogen, so habe wir dadurch sein scheinbares Gewicht mit dem scheinbaren Gewichte der au die andere Wagschale gelegten Gewichte verglichen. Um sein wahres Gewicl zu bestimmen, haben wir die soeben gemachten Rechnungen auf den abzu wiegenden Körper und auf die Gewichte anzuwenden.

Die auf den Gewichten angegebenen Marken geben das wahre Gewicht derselben an; ist daher $P$ die Anzahl der beobachteten Gramme, so ist das scheinbare Gewicht $P'$ gegeben durch

$$P' = P \left\{ 1 - \frac{\delta}{d} \cdot \frac{1+\beta t}{1+\alpha t} \cdot \frac{H - {}^3/_8 \cdot T}{760} \right\}.$$

Bezeichnen wir nun mit $X$ das wahre Gewicht des abgewogenen Körpers, dessen scheinbares Gewicht wir gleich $P'$ gefunden haben, mit $y$ die Dichtigkeit und mit $\beta'$ den Ausdehnungscoefficienten desselben, so haben wir gerade wie vorhin

$$P' = X \left\{ 1 - \frac{\delta}{y} \cdot \frac{1+\beta' t}{1+\alpha t} \cdot \frac{H - {}^3/_8\, T}{760} \right\}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen erhalten wir

$$X = P \frac{1 - \frac{\delta}{d} \cdot \frac{1+\beta t}{1+\alpha t} \cdot \frac{H - {}^3/_8\, T}{760}}{1 - \frac{\delta}{y} \cdot \frac{1+\beta' t}{1+\alpha t} \cdot \frac{H - {}^3/_8\, T}{760}},$$

oder indem wir die Division ausführen mit hinreichend grosser Annäherung

$$X = P \left\{ 1 + \left( \frac{1+\beta' t}{y} - \frac{1+\beta t}{d} \right) \frac{\delta}{1+\alpha t} \cdot \frac{H - {}^3/_8\, T}{760} \right\}.$$

Wie man sieht, hängt die Correction wesentlich ab von den Dichtigkeiten der verglichenen Gewichte. Ist das specifische Gewicht der abzuwiegenden Körper $y$ nahezu gleich demjenigen der Gewichte $d$, so kann man die Correction ganz vernachlässigen, so z. B. da die Gewichte meist von Messing sind, fast immer beim Abwiegen von festen Metallen, ausser von Platin, Gold und Aluminium, da die übrigen ein dem specifischen Gewichte des Messing, 8,393 nahezu gleiches Gewicht haben. Ist das specifische Gewicht $y$ des abzuwiegenden Körpers grösser als dasjenige der Gewichte $d$, so wird die Correction negativ, das heisst, das wahre Gewicht ist kleiner als das beobachtete. So wird z. B. für Quecksilber mit Messing abgewogen immer das wahre Gewicht kleiner als das gefundene. Da das specifische Gewicht des Quecksilbers gleich 13,5959 ist, und die Dichtigkeit der Luft, wie wir im folgenden §. nachweisen

werden, bei $0^0$ und $760^{mm}$ Druck 0,001293 ist, so wird die Correction beim Abwiegen des Quecksilbers

$$X = P \left\{1 - [0{,}00015\,(1 + \beta t) - 0{,}00009\,(1 + \beta' t)]\,\frac{H - \tfrac{3}{8}T}{760\,(1 + \alpha t)}\right\}.$$

Ist dagegen das abzuwiegende Gewicht specifisch leichter als Messing, so wird die Correction positiv; für Wasser z. B., dessen Dichtigkeit bei $4^0$ gleich 1 ist, wird, wenn wir die Ausdehnung von $4^0$ bis $t^0$ mit $\Delta_{t-4}$ bezeichnen,

$$X = P \left\{1 + [0{,}00129318\,(1 + \Delta_{t-4}) - 0{,}00015\,(1 + \beta t)]\,\frac{H - \tfrac{3}{8}T}{760\,(1 + \alpha t)}\right\}.$$

Bei einer Temperatur von $15^0$ wird dieser Werth

$$X = P \left\{1 + 0{,}001084\,\frac{H - \tfrac{3}{8}T}{760}\right\};$$

bei $20^0$

$$X = P \left\{1 + 0{,}001067\,\frac{H - \tfrac{3}{8}T}{760}\right\}.$$

Da man meistens die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten bei $15^0$ oder $20^0$ bestimmt, so hat man bei diesen Bestimmungen eine der beiden obigen Correcturen anzubringen, indem man für $P$ das Gewicht der mit Wasser bei $15^0$ oder $20^0$ gefüllten Pyknometer einsetzt. Den Werth von $T$ bestimmt man mit den später zu beschreibenden Hygrometern. Hat man keines derselben zur Disposition, so darf man, da $T$ doch immer nur wenige Millimeter beträgt, für dasselbe die Hälfte der Dampfspannung für $15^0$ resp. $20^0$, also $6^{mm},3$ resp. $8^{mm},7$ einsetzen.

Wie man an obigen Zahlen sieht, reicht bei solchen Bestimmungen der Einfluss des Correctionsgliedes schon bei Abwägungen von $10^{gr}$ bis in die zweite Decimale.

Was von der Bestimmung der Gewichte im allgemeinen gilt, ist auch besonders bei der Bestimmung der specifischen Gewichte zu beachten; soll dasselbe bis auf drei Decimalen genau gegeben werden, so sind alle diese Correctionen auszuführen. Wir wollen zu dem Ende hier die genaue Bessel'sche[1]) Formel entwickeln, welche das specifische Gewicht bis auf 6 Decimalen richtig gibt und dann anführen, was man vernachlässigen darf, um noch 3 Decimalen genau zu erhalten.

Als specifisches Gewicht eines Körpers bezeichnen wir den Quotienten aus dem wahren Gewichte eines Körpers bei $0^0$ und dem Gewichte der an Volumen demjenigen des Körpers bei $0^0$ gleichen Wassermenge bei der Temperatur der grössten Dichtigkeit, also bei $4^0$. Oder da das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasser bei $4^0$ C. gleich 1 Gr. ist, das Gewicht eines Cubikcenti-

---

1) *Bessel*, Schumacher's Astronomische Nachrichten Bd. VII. Nr. 162. Sehr ausführlich sind die bei der Bestimmung specifischer Gewichte zu beachtenden Correctionen behandelt von *Kohlrausch* in den Schriften der Naturforschenden Gesellschaft zu Marburg Bd. VII. 1857.

meters des Körpers in Grammen bei 0°. Um dasselbe zu bestimmen, wiegen wir den zu untersuchenden Körper zunächst in der Luft bei der Temperatur $t$, dem Barometerstande $H$ und dem durch den Druck $T$ bestimmten Feuchtigkeitsgehalte der Luft. Wir lesen auf der Wage das Gewicht $P$ ab, und erhalten daraus das scheinbare Gewicht $P'$

$$P' = P\left\{1 - \frac{\delta}{d}\cdot\frac{1+\beta t}{1+\alpha t}\cdot\frac{H - \frac{3}{8}T}{760}\right\} = P(1-i) \ldots. Ia.$$

Bezeichnet $v$ das Volumen des Körpers, $s$ das gesuchte specifische Gewicht und $\beta'$ den Ausdehnungscoefficienten desselben, so ist das scheinbare Gewicht ebenfalls durch die Gleichung bestimmt

$$P' = vs - v(1+\beta' t)\cdot\frac{\delta}{1+\alpha t}\cdot\frac{H - \frac{3}{8}T}{760} = vs - vk\,.\,\lambda \ldots. Ib.$$

Darauf wird der Körper in Wasser abgewogen, in welches er an einem sehr feinen Faden herabgelassen wird. Wir warten mit dem Abwiegen so lange, bis das Wasser die Temperatur der Wage angenommen hat. Während der Zeit hat sich aber vielleicht die Temperatur der Wage auf $t'$ geändert, der Barometerstand ist $H'$ geworden und der Feuchtigkeitsgehalt $T'$. Wir finden dann, dass der Körper im Wasser auf der andern Wagschale durch $p$ Gramme equilibrirt wird. Das scheinbare Gewicht derselben, oder das Gewicht dieser $p$ Gramme in der Luft ist dann

$$p' = p\left(1 - \frac{\delta}{d}\cdot\frac{1+\beta t'}{1+\alpha t'}\cdot\frac{H' - \frac{3}{8}T'}{760}\right) = p(1-i') \ldots IIa.$$

Diesem Gewichte $p'$ ist dasjenige des Körpers im Wasser gleich, dasselbe ist gleich der Differenz des wahren Gewichtes und des von dem Körper aus der Stelle gedrängten Wassers, also, wenn wir mit $D$ die Dichtigkeit des Wassers bei der Temperatur $t'$ bezeichnen,

$$p' = v\,.\,s - v(1+\beta' t')\,.\,D = v\,.\,s - vk'\,.\,D \ldots. IIb.$$

Die Gleichungen $Ia$, $Ib$ und $IIa$, $IIb$ liefern uns sofort aus diesen Beobachtungen die gesuchte Dichtigkeit $s$ des Körpers bei 0°, indem wir aus ihnen $v$ eliminiren und sie dann nach $s$ auflösen. Aus $Ia$ und $Ib$ wird

$$v = \frac{P(1-i)}{s - k\lambda}.$$

Aus $IIa$ und $IIb$ wird

$$v = \frac{p(1-i')}{s - k'D}$$

und daraus

$$\frac{P(1-i)}{s-k\lambda} = \frac{p(1-i')}{s-k'D}$$

$$s = \frac{Pk'D(1-i) - pk\lambda(1-i')}{P(1-i) - p(1-i')}.$$

Wenn wir das specifische Gewicht einer Flüssigkeit nach dieser Methode bestimmen wollen, das heisst also, indem wir den Gewichtsverlust eines Körpers von bekanntem specifischen Gewicht bestimmen, welches er bei dem

Eintauchen in diese Flüssigkeit erleidet, so erhalten wir dasselbe aus derselben Gleichung, indem wir sie nach $D$ auflösen, also

$$D = \frac{s\left\{P(1-i) - p(1-i')\left(1 - \frac{k\lambda}{s}\right)\right\}}{Pk'(1-i)}$$

Um dann das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei 0° zu erhalten, haben wir $D$ noch mit $(1 + \Delta_{t'})$ zu multipliciren, wenn $\Delta_{t'}$ den Ausdehnungscoefficienten der Flüssigkeit von 0° bis $t'^{0}$ bedeutet.

Wenn man zur Bestimmung des specifischen Gewichtes einer Flüssigkeit eine andere Methode anwendet, etwa die, dass man die Gewichte der in einem Hohlgefässe nach einander befindlichen Flüssigkeit und Wasser vergleicht, so wird die Gestalt der Formel eine etwas andere, die anzubringenden Correctionen bleiben aber dieselben.

Obige Formeln für $s$ und $D$ geben die specifischen Gewichte so genau als die Fehler der Wägung sie zu bestimmen gestatten. Diese Formeln vereinfachen sich bedeutend, wenn man die Werthe $i$ und $i'$ als gleich betrachten darf, das heisst also, dass man die Schwankungen vernachlässigen darf, welche durch Aenderungen der Temperatur und des Barometerstandes in dem Gewichte der von den Gewichten verdrängten Luft hervorgebracht sind. Die Formel für $s$ wird dann

$$s = \frac{Pk'D - pk\lambda}{P - p},$$

wodurch selbst bei bedeutenden Schwankungen des Barometers und Thermometers der Werth von $s$ bis auf 3 Decimalen genau gegeben ist. Beträgt die Aenderung der Temperatur nur etwa 5° und die des Barometers nur bis höchstens $10^{mm}$, so kann man bei vorsichtigen Wägungen immer sicher sein, 4 Decimalen richtig zu erhalten, wie man sich überzeugt, wenn man die durch solche Schwankungen eintretenden Aenderungen berechnet.

Wir lassen hier eine Anzahl der für feste und flüssige Körper bestimmten Werthe der specifischen Gewichte folgen; die Tabelle ist der grössern Bequemlichkeit wegen alphabetisch geordnet. Die Werthe beziehen sich auf die Temperatur 0°, und auf Wasser bei dem Maximum der Dichtigkeit, 4°, als 1.

I. Metalle.

| Körper | Spec. Gew. | Körper | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|
| Aluminium | 2,57 | Gold geschmolzen | 19,258 |
| Antimon geschmolzen | 6,712 | Jod | 4,948 |
| Arsen | 5,628 | Iridium | 19,500 |
| Blei | 11,352 | Kalium | 0,865 |
| Cadmium | 8,63 | Kobalt | 8,51 |
| Chrom | 5,900 | Kohle (Graphit) | 2,14 |
| Eisen | 7,799 | Kupfer (Draht) | 8,878 |
| Gold gemünzt | 19,362 | Lithium | 0,59 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Magnesium | 1,75 | Schwefel | |
| Mangan | 8,03 | Selen | |
| Molybdän | 8,611 | Silber | 1 |
| Natrium | 0,972 | Stahl | |
| Nickel | 8,279 | Tellur | |
| Osmium | 19,500 | Titan | |
| Palladium | 11,300 | Uran | |
| Phosphor | 1,77 | Wismuth | |
| Platin gewalzt | 23,000 | Wolfram | 1 |
| „ gehämmert | 21,550 | Zink | |
| Rhodium | 11,000 | Zinn | |

## II. Einige Minerale.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Alabaster | 1,874 | Flintglas von Guinand | |
| Bergkrystall | 2,658 | „ „ Fraunhofer (13) | |
| Bleiglanz | 7,765 | Glas von St. Gobain | |
| Diamant | 3,531 | Gyps (krystall.) | |
| Eisenglanz | 4,8 | Marmor (weiss) | |
| Magneteisenstein | 4,9—5,2 | Smaragd | |
| Flussspath | 3,15 | Turmalin | |

## III. Hölzer etc.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ahorn | 0,645 | Pockholz | |
| Apfel | 0,734 | Kork | |
| Birke | 0,738 | Ebenholz schwarz | |
| Birn | 0,732 | Mahagony Cuba | |
| Buchs | 0,942 | „ Domingo | |
| Eiche | 0,650 | „ Afrikanisch | |
| Föhre | 0,763 | Elfenbein | |
| Linde | 0,559 | Bernstein | |
| Nussbaum | 0,660 | Wachs weisses | |
| Pappel | 0,387 | | |

## IV. Flüssigkeiten.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wasser bei 4° | 1,0000 | Citronenöl | 0, |
| Aldehyd | 0,8009 | Olivenöl | 0, |
| Aether | 0,7365 | Terpentinöl | 0, |
| Alkohol | 0,8095 | Meerwasser | 1, |
| Ameisensäure | 1,2227 | Schwefelkohlenstoff | 1, |
| Brom | 3,1871 | Salpetersäure | 1, |
| Amylalkohol | 0,8253 | Schwefelsäure | 1, |
| Methylalkohol | 0,8179 | Quecksilber | 13, |

## §. 17.

**Dichtigkeit der Gase und der Luft.** Bei der Bestimmung der Dichtigkeit der Gase ist die Berücksichtigung der Temperatur von noch viel höherer Bedeutung als bei der Bestimmung derjenigen der festen und flüssigen Körper; wegen der sehr starken Ausdehnung der Gase durch die Wärme hängt die Dichtigkeit derselben wesentlich von der Temperatur ab. Bei der Dichtigkeit der Gase legt man gewöhnlich die Dichtigkeit der atmosphärischen Luft als Einheit zu Grunde und bezeichnet häufig als Dichtigkeit eines Gases das Verhältniss der Gewichte eines bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Drucke gegebenen Gasvolumens und des gleichen Volumens Luft bei derselben Temperatur und unter demselben Drucke. Diese Angabe würde jedoch nur dann strenge richtig sein, wenn das Mariotte'sche sowohl als das Gay-Lussac'sche Gesetz, nach welchem sich alle Gase gleich stark mit der Temperatur ausdehnen, strenge richtig wäre. Wenn nun auch die Abweichungen von den beiden Gesetzen nur sehr klein sind, so werden wir doch zunächst exacter als die Dichtigkeit eines Gases das Verhältniss der Gewichte gleicher Volumina des Gases und der atmosphärischen Luft bei der Temperatur $0^0$ und unter einem Drucke von $760^{mm}$ bezeichnen. Bezeichnen wir diese Dichtigkeit mit $\delta$, so ist bei derselben Temperatur und unter einem Drucke $H$, so weit das Mariotte'sche Gesetz richtig ist, die Dichtigkeit

$$d = \delta \cdot \frac{H}{760}.$$

Wird das Gas dann bei ungeändertem Drucke auf die Temperatur $t$ erwärmt, so dehnt sich das Gas im Verhältnisse 1 zu $+ \alpha t$ aus, worin $\alpha$ den Ausdehnungscoefficienten des bestimmten Gases bedeutet. Die Dichtigkeit des Gases wird dann in demselben Verhältnisse kleiner, sie wird

$$d = \delta \cdot \frac{H}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}.$$

Um die Dichtigkeit der Gase zu bestimmen, ist es somit nothwendig, die Gewichte gleicher Volumina Gas und der atmosphärischen Luft bei der Temperatur $0^0$ und dem Drucke $760^{mm}$ zu vergleichen. Um dann das absolute Gewicht einer gegebenen Gasmenge zu bestimmen, muss noch das Gewicht eines Liter Luft mit Genauigkeit bestimmt werden.

Die Ersten, welche sich mit genauern Versuchen nach dieser Richtung hin beschäftigten, waren Arago und Biot[1]). Um die Dichtigkeit der Gase in Bezug auf atmosphärische Luft zu bestimmen, wandten diese Physiker folgende Methode an. Ein grosser ungefähr 6 Liter haltender Ballon von dünnem Glase, welcher mit einem Hahne versehen war, wurde mit trockner Luft bei dem Barometerstande $H$ und der Temperatur $t$ gefüllt und gewogen. Sei das wahre Gewicht des Ballons dann gleich $P$. Der Ballon wurde dann mit einer

1) *Arago* und *Biot*, Mémoires de l'Académie pour 1806.

Luftpumpe ausgeleert, so dass die in ihm enthaltene Luft nur mehr einen sehr kleinen Druck $h$ ausübte, und der Hahn wieder geschlossen. Nehmen wir an, die Temperatur des Ballons beim Schliessen des Hahnes sei wieder wie vorhin gleich $t^0$. Der Ballon wird dann wieder gewogen; er wiege jetzt $p$ Gramme, so dass wieder $p$ das wahre Gewicht sei. Das Gewicht der ausgepumpten Luft ist dann $P - p$. Diese füllte den Ballon aus bei der Temperatur $t^0$ und bei einem Drucke von $H - h$ Millimeter. Bezeichnen wir nun das Volum des Ballons bei $0^0$ mit $v$, und mit $\beta$ den Ausdehnungscoefficienten des Glases, ferner mit $d$ die Dichtigkeit der Luft bei der Temperatur $t$ und unter dem Drucke $H-h$, diejenige des Wassers gleich 1 gesetzt, so ist

$$P-p = v\,(1+\beta t)\,.\,d.$$

Ist nun $\delta$ die Dichtigkeit der Luft bei $0^0$ und $760^{mm}$ Druck, so ist

$$d = \delta \cdot \frac{H-h}{760} \cdot \frac{1}{1+\alpha t},$$

somit

$$P - p = v\delta \cdot \frac{1+\beta t}{1+\alpha t} \cdot \frac{H-h}{760},$$

und daraus erhalten wir das Gewicht der Luft, welche bei $0^0$ und $760^{mm}$ Druck den Ballon füllen würde,

$$v\delta = (P-p)\,\frac{1+\alpha t}{1+\beta t} \cdot \frac{760}{H-h}.$$

Dieselben Operationen werden dann wiederholt, nachdem der Ballon mit dem Gase gefüllt ist, dessen Dichtigkeit bestimmt werden soll. Man lässt zu dem Ende in den vorhin möglichst weit ausgepumpten Ballon das Gas eintreten, pumpt ihn wieder leer, lässt neuerdings Gas eintreten und so mehrmals, bis man überzeugt ist, dass keine Spur Luft oder Feuchtigkeit mehr in dem Ballon ist, sondern nur das trocken zu untersuchende Gas. Man füllt den Ballon unter einem etwas stärkeren Druck als dem augenblicklich atmosphärischen und lässt dann, ehe man den Hahn schliesst, das Innere des Ballons eine kurze Zeit mit der äussern Luft communiciren, um den Druck des Gases im Ballon mit dem äussern Luftdruck ins Gleichgewicht zu setzen. Sei der Barometerstand im Momente des Hahnschlusses $H'$ und die Temperatur $t'$. Sei ferner das wahre Gewicht des Ballons, der also jetzt mit dem zu untersuchenden Gase unter dem Drucke $H'$ gefüllt ist, gleich $P'$. Das Gas wird darauf wieder aus dem Ballon so weit herausgepumpt, dass es nur noch einen Druck $h'$ ausübt; die Temperatur sei dieselbe geblieben, also gleich $t'$. Der Ballon wird wieder gewogen; wiegt er jetzt $p'$ Gramme, so ist $P' - p'$ das Gewicht des Gases, welches unter dem Drucke $H' - h'$ und bei der Temperatur $t'^0$ den Ballon ausfüllt. Bezeichnet nun $\delta'$ die Dichtigkeit des Gases bei $0^0$ in Bezug auf Wasser und $\alpha'$ den Ausdehnungscoefficienten des Gases, so ist

$$v\delta' = (P' - p')\,\frac{1+\alpha' t'}{1+\beta t'} \cdot \frac{760}{H'-h'}$$

das Gewicht des Gases, welches bei 0° und 760mm Druck den Ballon anfüllen würde. Die Dichtigkeit dieses Gases in Bezug auf atmosphärische Luft wird uns dann durch den Quotienten aus diesem Gewichte und dem vorhin gefundenen Gewichte der den Ballon erfüllenden atmosphärischen Luft gegeben, oder

$$\varDelta = \frac{v\delta'}{v\delta} = \frac{(P' - p')(H - h)(1 + \beta t)(1 + \alpha' t')}{(P - p)(H' - h')(1 + \beta t')(1 + \alpha t)}.$$

Die von Biot und Arago nach dieser Methode gefundenen Resultate sind folgende:

| Namen der Gase | Dichtigkeit |
|---|---|
| Atmosphärische Luft | 1,00000 |
| Sauerstoffgas | 1,10359 |
| Stickstoff | 0,96913 |
| Wasserstoff | 0,07321 |
| Kohlensäure | 1,51961 |
| Ammoniak | 0,59669 |
| Chlorwasserstoffsäure | 1,24740 |

Um nun schliesslich die Dichtigkeit $\delta$ der atmosphärischen Luft in Bezug auf Wasser zu erhalten, wogen Biot und Arago ebendenselben Ballon mit Wasser gefüllt und bestimmten aus dem gefundenen Gewichte des Wassers, sowie aus der bekannten Ausdehnung des Wassers und des Gefässes die Anzahl Cubikcentimeter Wasser, welche bei der Temperatur 0° den Ballon ausfüllten. Dividirte man dann das bekannke Gewicht $v\delta$ der den Ballon bei 0° erfüllenden Luft durch den so gefundenen Werth von $v$, so erhielt man das Gewicht eines Cubikcentimeter dieser Luft oder das specifische Gewicht der Luft. Biot und Arago fanden

$$\delta = 0{,}001299075.$$

Biot und Arago sperrten die zu untersuchenden Gase, ehe sie in den Ballon geleitet wurden, über Wasser ab. Da nun das Wasser immer eine Quantität atmosphärischer Luft absorbirt enthält, welche es abgibt, wenn es nicht von Luft unter dem Drucke bedeckt ist, bei welchem dieselbe absorbirt wurde, so entstanden später Zweifel an der Reinheit der angewandten Gase. Deshalb wurde die Untersuchung zunächst von Berzelius und Dulong[1]) und später nochmals von Dumas und Boussingault[2]) aufgenommen. Die Letztern wandten ausserdem noch die möglichste Sorgfalt an, um die Temperatur zu bestimmen, bei welcher die Gase in dem Ballon abgesperrt waren. Die von diesen Physikern gefundenen Zahlen weichen etwas von den frühern ab. Sie sind:

1) *Berzelius* und *Dulong*, Gehler's Physikal. Wörterb. II. Aufl. Artikel Gewicht, specifisches.

2) *Dumas* und *Boussingault*, Annales de chim. et de phys. III. Sér. T. III.

| Namen der Gase | Dichtigkeit nach Dulong u. Berzelius | Dichtigkeit nach Dumas u. Boussingault |
|---|---|---|
| Atmosphärische Luft | 1,00000 | 1,00000 |
| Sauerstoff | 1,1062 | 1,1057 |
| Stickstoff | 0,976 | 0,972 |
| Wasserstoff | 0,0687 | 0,0693 |
| Kohlensäure | 1,5245 | |

Die im Bisherigen beschriebene Methode der Bestimmung der Dichtigkeit der Gase ist vollkommen genau, und durchaus einwurfsfrei, indess ist es äusserst schwierig, nach ihr vollkommen sichere Resultate zu erhalten, weil es äusserst schwierig ist, die bei den Wägungen erforderlichen Reductionen mit aller Sicherheit anzubringen, das heisst das Gewicht der von dem Ballon verdrängten Luft vollständig genau zu bestimmen. Das ist jedoch hier, wo das gesuchte Gewicht des Gases oft kleiner ist als dasjenige der verdrängten Luft, unumgänglich nothwendig. Die Luft, in welcher die Wägungen vorgenommen werden, ändert ihre Zusammensetzung, ihren Feuchtigkeitsgehalt und ihre Temperatur unaufhörlich. Dazu kommt noch eine andere Fehlerquelle; das Glas ist nämlich sehr hygroscopisch, der Ballon verdichtet daher auf seiner Oberfläche immer eine merkliche Quantität Wasserdampf, und die Menge dieses Wasserdampfes ist verschieden, je nachdem die Luft mehr oder weniger feucht ist. Auch dadurch wird das Gewicht des Ballons zu verschiedenen Zeiten ein anderes, und diese Aenderung ist um so schlimmer, da sie sich jeder Berechnung entzieht.

Alle diese Schwierigkeiten umging Regnault[1]) durch eine kleine Verbesserung der angewandten Methode. Anstatt den zu den Dichtigkeitsbestimmungen angewandten Ballon mittels Gewichten, die auf die andere Wagschale gelegt wurden, zu equilibriren, wandte er dazu einen zweiten hermetisch verschlossenen Ballon von demselben Glase und von möglichst demselben äussern Umfange an. Man hängt denselben gerade so unter die andere Wagschale wie den erstern, so dass er in derselben Luftschicht schwebt als dieser und deshalb genau das gleiche Volumen Luft von derselben Beschaffenheit verdrängt; alle Veränderungen der Luft wirken auf beiden Seiten ganz gleichmässig ein, und ist einmal das Gleichgewicht hergestellt, so bleibt es bestehen, welches auch die Aenderungen des Barometerstandes oder der Temperatur sind.

Um das äussere Volumen dieser beiden Ballons ganz gleich zu machen, füllte Regnault jeden mit Wasser, befestigte sie unter Schalen einer starken Wage und equilibrirte sie in der Luft. War das Gleichgewicht scharf hergestellt, so wurden beide Ballons in dasselbe Gefäss mit Wasser getaucht. Der kleinere der beiden Ballons verdrängte dann weniger Wasser als der grosse, das Gleichgewicht wurde also gestört, da ersterer weniger an Gewicht verlor.

1) *Regnault*. Mémoires de l'Acad. T. XXI. Deuxième Mém.

i das Gewicht, welches auf Seite des grössern hinzugefügt werden musste, eich $n$ Grammen. Es genügte dann, an dem kleinern Ballon eine an beiden ıden zugeschmolzene Glasröhre zu befestigen, welche $n$ Cm. Cub. Wasser ırdrängte, um zu bewirken, dass dieser ebenso viel Wasser oder Luft aus ır Stelle drängte, als der grössere. War dann einmal das Gleichgewicht in er Luft durch Zulegen der nothwendigen Gewichte an der Seite des leichtern Ballons hergestellt, so blieb es bestehen, wenn die beiden in Wasser getaucht wurden, es blieb auch in der Luft bestehen, wenn sich die Dichtigkeit und Temperatur der Luft änderte. Die Ballons wurden ausgeleert, getrocknet und der eine derselben, der nur als Gegengewicht dienen sollte, hermetisch verschlossen. Zur Prüfung der Gleichheit beider Ballons wurde dann vor dem Beginne der Versuche auch der Hahn des zur Aufnahme der Gase bestimmten Ballons geschlossen, das Gleichgewicht hergestellt, und die Ballons 15 Tage lang so an der Wage gelassen. Es zeigte sich nicht die geringste Störung des Gleichgewichts, obwohl während dieser Zeit der Barometerstand zwischen $741^{mm}$ und $771^{mm}$ schwankte und die Temperatur von $0^0$ bis auf $17^0$ C. stieg.

Im übrigen war Regnaults Versuchsmethode ganz die frühere, er bestimmte den Gewichtsunterschied, je nachdem der eine Ballon mit Gas unter dem Drucke $H$ oder unter dem sehr kleinen Drucke $h$ gefüllt war; nur eliminirte er noch die Correctionen, welche durch eine Aenderung in der Temperatur des den Ballon erfüllenden Gases nothwendig wird, indem er bei der Füllung und der darauf folgenden Entleerung den Ballon immer in ein grosses Gefäss, welches mit schmelzendem Eise gefüllt war, einsetzte. Bevor dann eine Wägung vorgenommen wurde, wartete man, bis dieser Ballon die Temperatur der Wage und des als Gegengewicht dienenden Ballons angenommen hatte. Ist dann $H$ der Druck, unter welchem der Ballon gefüllt war, $h$ der Druck des noch in demselben zurückbleibenden Gases, nachdem der Ballon ausgepumpt ist, ist ferner $P$ das Gewicht des gefüllten, $p$ dasjenige des leeren Ballons, so ist $P-p$ das Gewicht des den Ballon bei der Temperatur $0^0$ und unter dem Drucke $H-h$ erfüllenden Gases, somit

$$(P-p)\frac{760}{H-h}$$

das Gewicht des den Ballon bei $0^0$ und $760^{mm}$ Druck erfüllenden Gases. Haben $P'$, $p'$, $H'$, $h'$ dieselbe Bedeutung, wenn sich trockne Luft in dem Ballon befindet, so ist

$$(P'-p')\frac{760}{H'-h'},$$

das Gewicht der den Ballon bei $0^0$ und $760^{mm}$ erfüllenden Luft, die gesuchte Dichtigkeit des Gases ist somit

$$\Delta = \frac{(P-p)\,(H'-h')}{(P'-p')\,(H-h)}.$$

Die von Regnault nach dieser Methode erhaltenen Dichtigkeiten sind folgende:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Atmosphärische Luft | = 1,00000 | Sauerstoff | = 1,10563 |
| Stickstoff | = 0,97137 | Kohlensäure | = 1,52901 |
| Wasserstoff | = 0,06926. | | |

Die Zahlen, welche Regnault gefunden hat, sind also fast identisch mit den von Dumas und Boussingault aus ihren Versuchen abgeleiteten Werthen.

Wir haben vorhin erwähnt, dass wegen der Abweichung der Gase vom Mariotte'schen, sowie vom Gay-Lussac'schen Gesetze es nicht strenge richtig sei, die Dichtigkeit eines Gases als den Quotienten der Gewichte eines gegebenen Gasvolumens und eines unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen stehenden gleichen Volumens atmosphärischer Luft zu definiren. Auch dieses hat Regnault durch eine Anzahl Versuche experimentell nachgewiesen. Für die sogenannten permanenten Gase, Luft, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff fand er zwar, dass die nach der letzten Definition bestimmten Dichtigkeiten mit denen bei $0^0$ und $760^{mm}$ berechneten übereinstimmten, dass also die Dichtigkeit der letztern Gase in Bezug auf Luft, welche unter gleichem Druck steht und dieselbe Temperatur hat, unabhängig ist von Druck und Temperatur. Für die Kohlensäure ist das jedoch nicht mehr der Fall. Bei $0^0$ fand er das Gewichtsverhältniss der Kohlensäure und der unter gleichem Drucke stehenden Luft:

| | |
|---|---|
| bei $760,00^{mm}$ | 1,52910 |
| „ 374,13 | 1,52366 |
| „ 224,17 | 1,52145. |

Unter schwächern Drucken als dem der Atmosphäre wird also die Kohlensäure schon merklich stärker zusammengedrückt als die atmosphärische Luft.

Gleiches gilt von dem Einfluss der Temperatur; eine Vergleichung der in dem Ballon bei $100^0$ und $760^{mm}$ enthaltenen Gewichte Kohlensäure und Luft ergab sich als Gewichtsverhältniss 1,52418, so dass also bezogen auf Luft gleicher Temperatur die Dichtigkeit der Kohlensäure mit steigender Temperatur merklich kleiner wird. Dagegen zeigte sich, dass bei der Temperatur $100^0$ die Dichtigkeit der Kohlensäure, bezogen auf unter gleichem Drucke stehende Luft, sich viel weniger mit dem Drucke ändert; denn war der Ballon bei $100^0$ einmal mit Kohlensäure, ein anderes Mal mit Luft unter dem Drucke $383,39^{mm}$ gefüllt, so fand sich für das Gewichtsverhältniss dieser Gase sehr nahe derselbe Werth, wie derjenige, welchen er erhalten hatte, als der Ballon unter dem Drucke $760^{mm}$ mit diesen Gasen gefüllt war. Wir haben die von Regnault gefundenen Werthe bereits im I. Bande p. 339 mitgetheilt und gezeigt, dass bei $100^0$ die Abweichung der Kohlensäure von dem Mariotte'schen Gesetz bei Vermehrung des Druckes von $383^{mm}$ auf $760^{mm}$ nicht grösser ist als diejenige der Luft bei niedriger Temperatur.

Regnault wandte den zu den eben erwähnten Versuchen benutzten Ballon ebenfalls an, um das Gewicht von 1 Cm. Cb. Luft, somit die Dichtigkeit der

Luft neuerdings zu bestimmen [1]). Da bei diesem Versuche alle die in den letzten Paragraphen erwähnten Vorsichtsmaassregeln zu nehmen sind, so kann derselbe als ein ausgezeichnetes Beispiel derselben angesehen werden; aus dem Grunde wollen wir ihn etwas vollständiger anführen.

Aus den von Regnault nach der soeben angegebenen Methode erhaltenen Versuchsresultaten erhält man [2]) für das Gewicht der trocknen bei $0^0$ und unter $760^{mm}$ Druck den Ballon erfüllenden Luft

$$p = 12{,}7782666^{gr}.$$

Das Gewicht des Ballons fand sich, wenn er trocken und bei geöffnetem Hahne, so dass er mit derselben Luft als die Umgebung der Wage erfüllt war, bei einem Barometerstande von $757^{mm},89$ und der Temperatur $4^0,2$ C. gewogen wurde,

$$p' = 1258^{gr},55.$$

Darauf wurde der Ballon bei $0^0$ vollständig mit luftfrei gekochtem Wasser gefüllt, und nachdem er dann die Temperatur der Wage angenommen hatte, gewogen. Bei dieser Erwärmung braucht man nicht in Folge der Ausdehnung des Wassers zu befürchten, dass der Ballon springt, da das Wasser erst bei circa $9^0$ wieder das Volumen einnimmt, welches es bei $0^0$ ausfüllte. Das Gewicht des mit Wasser gefüllten Ballons fand sich bei der Temperatur $6^0,2$ und $761^{mm},77$

$$P' = 11126^{gr},17.$$

Bei diesen Angaben ist die von den Gewichten verdrängte Luft bereits berücksichtigt, wir haben daher nur noch das Gewicht der von dem mit Wasser gefüllten Ballon verdrängten Luft zu berücksichtigen, um das wahre Gewicht des Wassers zu erhalten. Die von der Hülle des Ballons verdrängte Luft brauchen wir nicht zu berechnen; denn da die Hülle bei $758^{mm}$ und $4^0$ ein scheinbares Gewicht von $1258^{gr},55$ zeigte, so werden wir diese Zahl auch für das scheinbare Gewicht des Ballons nehmen dürfen, als er mit Wasser gefüllt gewogen wurde, da bei letzterer Wägung die Temperatur nur $2^0$ und der Barometerstand nicht $4^{mm}$ höher war. Das scheinbare Gewicht des den Ballon bei $0^0$ erfüllenden Wassers ist daher

$$P = 11126^{gr},17 - 1258^{gr},55 = 9867^{gr},62.$$

Die Temperatur des Ballons bei der Wägung war $6^0,2$; das Gewicht der Luft, welches den Ballon bei $0^0$ ausfüllte, war $12^{gr},778$; nehmen wir nun an, dass der Druck des in der Luft vorhandenen Dampfes zur Zeit der Wägung 4,9 Millimeter war, so erhalten wir für das Gewicht der von jenem Wasser verdrängten Luft:

$$12{,}778 \frac{1}{1 + 0{,}003665 \cdot 6} \frac{756{,}87 + \frac{5}{8} \cdot 4{,}90}{760} = 12^{gr},473.$$

1) *Regnault* a. a. O. Troisième Mémoire.

2) *Lasch,* Poggend. Ann. Ergänzungsband III. *Kohlrausch* in den Schriften der naturforschenden Gesellschaft zu Marburg. VII. Bd. 1857.

Das Gewicht des Wassers von $0^0$, welches den Ballon bei $0^0$ anfüllt, ist demnach

$$9867{,}62 + 12{,}473 = 9880^{gr}{,}093.$$

Um nun den Cubikinhalt des Ballons in Cubikcentimetern zu erhalten, müssen wir hieraus berechnen, wie viel der mit Wasser gefüllte Ballon gewogen haben würde, wenn das Wasser statt der Temperatur $0^0$ die Temperatur der grössten Dichtigkeit gehabt hätte. Ist die Dichtigkeit des Wassers bei $4^0$ gleich 1, so ist dieselbe bei $0^0$ nach Kopp 0,9998769. Da nun die Gewichte gleicher Volumina der Körper sich verhalten wie die Dichtigkeiten, so ergibt sich für das Gewicht des den Ballon bei $0^0$ anfüllenden Wassers von $4^0$

$$9880{,}093 \cdot \frac{1}{0{,}9998769} = 9881^{gr}{,}309.$$

Eine direkte Wägung des bei $4^0$ mit Wasser von $4^0$ gefüllten Ballons gab für das Gewicht des Wassers

$$9882^{gr}{,}152.$$

Als Ausdehnungscoefficienten des Ballons gibt Regnault an 0,0000235; darnach berechnet sich das Gewicht des den Ballon bei $0^0$ anfüllenden Wassers von $4^0$

$$9882{,}152\,(1 - 0{,}0000235\,.\,4) = 9881^{gr}{,}232.$$

Nehmen wir das Mittel aus den beiden so gefundenen Werthen als das Gewicht des Wassers von $4^0$, welches den Ballon bei der Temperatur $0^0$ anfüllen würde, so erhalten wir

$$9881^{gr}{,}2705.$$

Dieselbe Zahl gibt uns den Rauminhalt des Ballons bei $0^0$ in Cubikcentimetern, da ein Gramm Wasser bei $4^0$ gerade ein Cubikcentimeter ausfüllt. Da nun das Gewicht der gesammten bei $0^0$ und $760^{mm}$ Druck den Ballon erfüllenden Luft gleich $12^{gr}{,}778266$ war, so ist das Gewicht von einem Cubikcentimeter Luft

$$\frac{12{,}778266}{9881{,}2705} = 0{,}00129318.$$

Aus den vorhin angegebenen Dichtigkeiten der Gase erhält man daher das Gewicht von 1 Cubikcentimeter

atmosphärischer Luft = 0,00129318
Stickstoff · · · · · · · · = 0,00125616
Sauerstoff · · · · · · · · = 0,00142980
Wasserstoff · · · · · · · = 0,00008957
Kohlensäure · · · · · · = 0,00197741,

woraus man das Gewicht einer beliebigen Menge dieser Gase unter irgend einem Drucke und bei irgend einer Temperatur berechnen kann.

Wir müssen schliesslich noch erwähnen, dass die hier angegebenen Zahlen nur das Gewicht eines Cubikcentimeters Gas zu Paris unter einer Breite von $48^0\ 50'\ 14''$ und einer Höhe von 60 Meter über dem Niveau des

Meeres bedeuten. An andern Orten erhalten die Zahlen etwas andere Werthe. Denn in einer anderen Breite und in einer anderen Höhe über dem Meere ist die Intensität der Schwere eine andere, deshalb ändert sich auch der hydrostatische Druck, welchen eine Quecksilbersäule von $760^{mm}$ ausübt. Die Luft von $0^0$, welche diese Quecksilbersäule trägt, ändert deshalb auch ihre Dichtigkeit und zwar in demselben Verhältniss, als die Schwere sich ändert. Wegen der Berechnung dieser Aenderung verweisen wir auf die Abhandlung von Regnault und auf die Entwicklungen der §§. 39 ff. des ersten Theiles; wir bemerken nur, dass dieselbe äusserst klein ist, es wird z. B. in Berlin der Werth für atmosphärische Luft

$$0{,}001293606,$$

so dass die Aenderung erst bei einer Wägung von 1 Liter Luft auf die Milligramme von Einfluss ist, ein Einfluss, der meist durch eine Unsicherheit in der Bestimmung des Feuchtigkeitszustandes der Luft überwogen wird.

---

# Zweites Kapitel.

## Die Fortpflanzung der Wärme.

### §. 18.

**Nachweis der Wärmestrahlung. Messinstrumente.** Wenn wir einen Körper in einer Umgebung haben, deren Temperatur niedriger ist als die Temperatur des Körpers selbst, so beobachtet man stets, dass die Temperatur des Körpers eine allmählich immer niedrigere wird, so lange bis sie der Temperatur der Umgebung gleich geworden ist. Ebenso beobachtet man umgekehrt, dass in einer Umgebung höherer Temperatur diejenige eines Körpers so lange steigt, bis sie derjenigen der Umgebung gleich geworden ist. Dieser Austausch der Wärme zwischen Körpern erfolgt um so rascher unter übrigens gleichen Umständen, wenn sich die Körper verschiedener Temperatur direkt berühren. Auf dieser Erfahrung beruhen die Mittel, welche man anwendet, um einen Körper zu erwärmen, indem man ihn möglichst innigst und möglichst ausgedehnt mit einem wärmeren Körper in Berührung bringt. Die Wärme dringt dann in den zu erwärmenden Körper ein und breitet sich in demselben aus.

Man kann sich indess leicht überzeugen, dass ein Körper in einer kältern Umgebung sich abkühlt, in einer wärmern sich erwärmt, auch ohne dass er direkt mit einem kältern oder wärmern Körper in Berührung ist; ein wärmerer Körper strahlt gegen seine kältere Umgebung Wärme aus, und indem die kältere Umgebung diese ausgestrahlte Wärme auffängt, erwärmt sie sich selbst.

Dass in der That eine solche Ausstrahlung von Wärme aus einem wärmern Körpers und eine Erwärmung durch aufgefangene Strahlung stattfindet, davon überzeugt man sich sofort in der Nähe eines heissen Körpers, etwa eines warmen

Ofens. Denn die dem Ofen zugewandte Seite des Körpers fühlt Erwärmung, ohne dass die an dieselbe angrenzende Luft eine höhere Temperatur hat als die Luft an der dem Ofen abgewandten Seite des Körpers. Diese Wärme geht von dem Ofen aus und pflanzt sich von demselben zu uns fort, denn wir nehmen sie nicht mehr wahr, sobald zwischen uns und dem Ofen sich ein Schirm von Pappe oder von Metall befindet. Wir können deshalb in der That behaupten, dass der Ofen die Wärme ausstrahlt, in ähnlicher Weise wie ein leuchtender Körper das Licht ausstrahlt. Aehnliches zeigen alle warmen Körper; die tägliche Erfahrung zeigt uns, dass durch Strahlung von der Sonne die Wärme zu uns kommt, dass die Sonnenstrahlen wie die Bringer des Lichtes, so auch die Quelle der Wärme auf der Erde sind. Selbst im Winter, wenn die Luft so kalt ist, dass wir den Hauch unseres Mundes sehen können, fühlen wir die Wärme der Sonnenstrahlen. Von einer Flamme strahlt wie das Licht auch die Wärme aus, und überall hin, wohin das Licht dringt, dringen auch die Wärmestrahlen, wie man sich durch empfindliche Thermometer oder andere gleich zu erwähnende Thermoskope überzeugen kann.

Die Wärmestrahlen sind selbst im Stande, andere Körper ohne sie merklich zu erwärmen zu durchsetzen, wie wir uns dadurch überzeugen können, dass die Sonnenstrahlen, nachdem sie ein Fenster durchsetzt haben, ihnen ausgesetzte Körper erwärmen, während die Fensterscheiben keine merkliche Temperaturerhöhung zeigen. Gleiches zeigt sich, wenn man ein Thermometer in der Nähe einer Flamme aufhängt, und zwischen die Flamme und das Thermometer eine dünne Glasplatte bringt; auch dann steigt das Thermometer sofort in Folge der Wärmestrahlen, welche die Glasplatte durchdringen, ohne sie merklich zu erwärmen.

Man schliesst aus diesen Erfahrungen, dass die Wärme sich von einem Körper aus nach allen Richtungen ausbreiten kann, dass sie durch die Körper hindurchdringen kann in ähnlicher Weise wie das Licht, ohne die Körper zu erwärmen, wie das Licht die Körper durchdringt, ohne in die Körper überzugehen und sie leuchtend zu machen. Es würde darnach die Wärme nicht nur an oder in den Körpern vorhanden sein können, wie es nach dem Bisherigen und nach der vorhin erwähnten Art der Fortpflanzung scheinen könnte, sondern die Wärme würde auch als solche existiren können, wie das Licht.

Man hat indess gegen diese schon von Mariotte im Jahre 1686 [1]) gezogenen Schlüsse den Einwurf gemacht, dass die Wärme in der That die Körper nicht durchdringe, ohne sie zu erwärmen, dass vielmehr dieselbe, wenn sie auf einen Körper treffe, in demselben sich von Schicht zu Schicht fortpflanze, und dass erst von der hintern Fläche aus Wärme wieder ausstrahle; es sprach für diese Anschauung, dass nach dem Durchgange durch einen Körper, wie eine Glasplatte, stets eine Schwächung der Wärme eintrat. Indess lässt sich die Unhaltbarkeit dieses Einwurfes sehr leicht nach-

1) *Mariotte,* Traité des couleurs Bd. II, discours I. Paris 1686.

weisen. Zunächst hat man später einen Körper kennen gelernt, welcher zwischen die Wärmequelle und das Thermometer gebracht, die Erwärmung desselben kaum merklich schwächt, während er selbst keine wahrnehmbare Temperaturerhöhung zeigt, nämlich das klare Steinsalz. Ferner würde nach dieser Anschauung des Vorganges jedenfalls eine merkliche Zeit vergehen, ehe das Thermometer erwärmt wird, wenn man nach Vorsetzung einer Glasplatte in einiger Entfernung eine Wärmequelle anbrächte, da wir wissen, dass in Glas die Temperaturerhöhung nur sehr langsam fortschreitet. Es ist das jedoch nicht der Fall, sondern in demselben Moment, in welchem wir z. B. die Flamme entzünden, beginnt der steigende Gang des Thermometers. Ferner müsste dann alles, was die Temperaturerhöhung des Glases steigert, auch die Wirkung auf das Thermometer verstärken; man kann sich aber leicht überzeugen, dass ein Ueberzug von Russ auf der der Flamme zugewandten Seite des Glases die Temperatur des letztern erhöht, die Wirkung auf das Thermometer hingegen wird dadurch bedeutend abgeschwächt.

Den überzeugendsten Beweis aber, dass die Wärme sich unabhängig von den Körpern fortpflanzt, dass sie durch kalte Körper hindurchdringen kann, lieferte ein Versuch von Prevost[1]). Er befestigte an dem Rohre eines Springbrunnens einen Ansatz von zwei parallelen Lamellen, so dass er eine Wasserschicht von der Dicke eines halben Millimeter erhielt, welche sich jeden Augenblick erneuerte. An die eine Seite dieser Wasserschicht stellte er ein Luftthermometer, und stellte dann an die andere Seite eine Kerze oder ein heisses Eisen. Sofort zeigte dann das Thermometer eine Erhöhung der Temperatur an. Es ist aber klar, dass hier die allmähliche Fortpflanzung der Wärme durch das Wasser nicht stattfinden konnte, da die Wasserschicht sich immerfort erneuerte, eine Erwärmung derselben also nicht eintreten konnte.

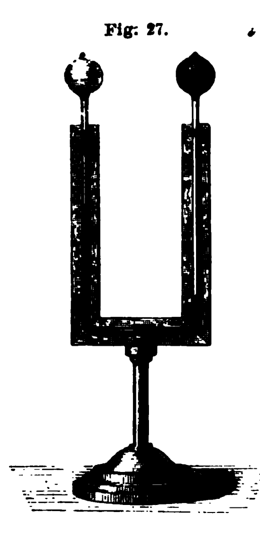
Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass die Wärme sich ausser auf die zuerst erwähnte Weise, durch allmähliches Fortschreiten im Innern der Körper von einer Wärmequelle aus, auch unabhängig von den Körpern nach Art der Lichtstrahlen ausbreiten kann. Wir wenden uns zunächst zur Betrachtung der letztern Art der Fortpflanzung und werden sehen, dass die Wärmestrahlen in ihrem Verhalten denselben Gesetzen folgen als die Lichtstrahlen. Unsere erste Aufgabe ist es, die zu diesem Studium nöthigen Apparate zu beschaffen.

Wir können die Wärmestrahlen nur dadurch erkennen, dass wir sie auf Apparate fallen lassen, welche gegen dieselben empfindlich sind, wie das Auge gegen die Lichtstrahlen, welche also von ihnen erwärmt werden. Die gewöhnlichen Quecksilberthermometer sind schon solche Apparate, denn der Strahlung von einem warmen Körper ausgesetzt, zeigen sie Temperaturerhöhung an. Indess sind zur Untersuchung strahlender Wärme die gewöhnlichen Thermometer wenig geeignet, weil es bei diesen immer eine merkliche

1) *Prevost*, Journal de physique etc. par Delametherie 1811.

Zeit dauert, ehe das Quecksilber erwärmt wird und sich ausdehnt. Sch
frühe hat man daher zur Untersuchung der strahlenden Wärme Luftherm
meter angewandt, und zwar hauptsächlich das ursprünglich von Rumfo
construirte, später von Leslie etwas abgeänderte Differentialthermomet
Dasselbe (Fig. 27) besteht aus zwei Glaskugeln, welche durch eine zweim gebogene Röhre mit einander verbunden sind, dass, wenn der mittlere Theil der Röhre horizont ist, die beiden an die Kugeln angeschmolzenen End vertical in die Höhe ragen und an ihren ober Enden die Kugeln tragen. Die Kugeln und die Röh sind mit Luft gefüllt, und ausserdem befindet sic in dem horizontalen Theile der Röhre eine klein Flüssigkeitssäule, am besten concentrirte Schwefel säure. Der Apparat ist vollständig geschlossen, s dass das Innere nicht mit der äussern Luft communi cirt. Es wird nun dafür Sorge getragen, dass de Flüssigkeitsindex gerade in der Mitte des horizontale Theiles der Röhre steht, wenn die Temperatur i beiden Kugeln gleich ist; wird dann die Temperatu der einen Kugel erhöht, so steigt die Elasticität de in ihr eingeschlossenen Luft, und die Flüssigkeit säule wird gegen die andere Kugel getrieben, so wei bis in Folge der Compression der eingeschlossenen Luft die Elasticität de selben in der zweiten Kugel gleich derjenigen der wärmern Luft in der erste Kugel wird. Man kann demnach aus der Stellung der Flüssigkeitssäule a die Temperaturverschiedenheit der in den Kugeln eingeschlossenen Lu schliessen, und man sieht leicht, wie man dieses Thermoskop auch zu eine Messinstrumente machen kann.

Fig. 27.



Bei den Versuchen wird nun die eine Kugel auf constanter Temperatu erhalten, auf die andere lässt man die Wärmestrahlung wirken. Letzte überzieht man zweckmässig mit einer dünnen Schicht von Lampenruss, d ein Körper mit matter schwarzer Oberfläche sich erfahrungsgemäss durch Au nahme der strahlenden Wärme stärker erwärmt, als ein Körper mit glänzend nicht schwarzer Oberfläche.

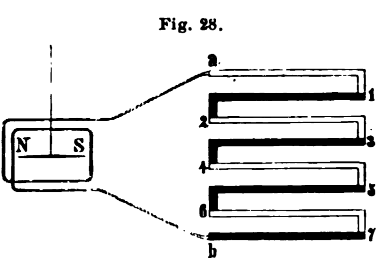
Die Empfindlichkeit eines solchen Apparates lässt nichts zu wünsche übrig, da es nur einer geringen Wärmemenge bedarf, um die in der Kug eingeschlossene Luft merklich zu erwärmen, und da der Ausdehnung coefficient der Gase so gross ist, dass schon eine kleine Temperaturerhöhu eine merkliche Bewegung der Flüssigkeitssäule veranlasst. Die Form u nothwendige Grösse des Apparates ist indess ein Mangel desselben, welch ihn zu einer grossen Zahl von Versuchen weniger brauchbar macht, zu alle denen, bei welchen man ein Thermoskop von geringer Ausdehnung brauch Ferner ist es ein Mangel, dass er die Temperaturerhöhungen nicht momenta

angibt, da zunächst das Glas erwärmt werden muss, ehe die Elasticität der eingeschlossenen Luft wachsen kann.

Von diesen Mängeln ist ein anderes Thermoskop frei, die Thermosäule, welche deshalb und wegen der noch grössern Empfindlichkeit jetzt fast ausschliesslich zu den Untersuchungen über strahlende Wärme benutzt wird. Die Eigenschaften der Thermosäule werden ausführlich im nächsten Theile besprochen werden, hier werde nur so viel darüber gesagt, um die mit derselben zur Beobachtuung der strahlenden Wärme angestellten Versuche verstehen zu können.

Wenn man eine Anzahl von Wismuth- und Antimonstäbchen in der Weise, wie Fig. 28 zeigt, zusammenlöthet und so biegt, dass die erste, dritte, überhaupt die ungeraden Löthstellen beisammen liegen, die zweite, vierte, überhaupt die geraden Löthstellen davon entfernt sind, wenn man dann das Ende $a$ des ersten Wismuthstäbchens und das Ende $b$ des letzten Antimonstäbchens durch einen Draht verbindet, und nun die eine Reihe der Löthstellen erwärmt, während man die Temperatur der andern ungeändert erhält, so zeigt der die Enden $a$ und $b$ verbindende Draht gewisse Erscheinungen, welche uns den Beweis liefern, dass derselbe von einem elektrischen Strome durchflossen ist. Werden die ungeraden Löthstellen erwärmt, so fliesst der elektrische Strom von $b$ nach $a$, werden die geraden Löthstellen erwärmt, so fliesst er umgekehrt durch den Draht von $a$ nach $b$. Das bequemste Mittel zum Nachweis dieser Thatsache bietet eine kleine Magnetnadel. Eine solche Nadel hat bekanntlich die Eigenschaft, sich immer so zu stellen, dass ihre Längsrichtung mit der Richtung des astronomischen Meridians einen bestimmten Winkel bildet, nämlich sich in diejenige des sogenannten magnetischen Meridians einstellt. Führen wir nun um eine solche aufgehängte Nadel einen Draht, durch welchen ein elektrischer Strom hindurchgeht, so herum, dass er im Norden der Nadel aufsteigt, über der Nadel parallel der Nadel liegt, im Süden der Nadel wieder absteigt, dann unter der Nadel derselben wieder parallel liegt, so wird die Nadel aus dem magnetischen Meridian abgelenkt, und zwar je nach der einen oder andern Richtung des Stromes entweder so, dass der Nordpol der Nadel nach Osten oder so, dass derselbe nach Westen gedreht ist. Sie kommt dann nach einigen Schwankungen in einer Lage zur Ruhe, welche einen, je nach der Stärke des elektrischen Stromes, grössern oder kleinern Winkel mit dem magnetischen Meridian bildet. Führt man nun den mit den Enden $a$ und $b$ (Fig. 28) verbundenen Draht in der angegebenen Weise um eine Magnetnadel, so beobachtet man bei einer Erwärmung der einen Reihe der Löthstellen eine Ablenkung der Magnetnadel, welche, je nachdem die eine oder andere Reihe der Löth-

Fig. 28.

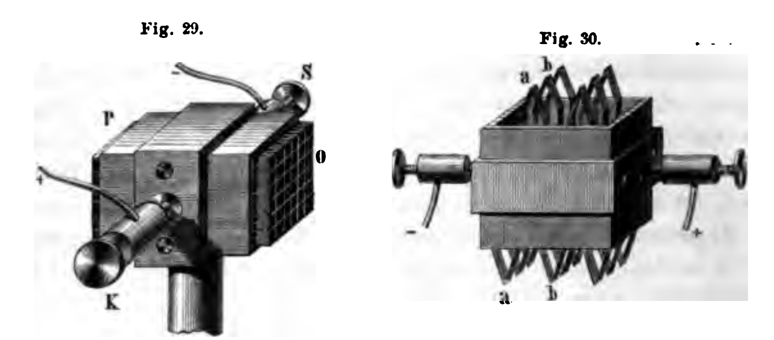


stellen erwärmt ist, den Nordpol an die Ostseite oder Westseite des Meridians bringt, und welche um so grösser wird, je grösser die Temperaturdifferenz der verschiedenen Reihen der Löthstellen ist. Darin liegt zugleich der Beweis, dass der durch die Erwärmung erzeugte elektrische Strom mit der stärkern Erwärmung stärker wird. Die Ablenkung der Nadel tritt, wenn der Apparat hinlänglich empfindlich ist, ebenso ein, wenn wir Wärmestrahlen auf die eine Reihe der Löthstellen fallen lassen, als wenn wir sie mit einer Lampe erwärmen, deshalb ist er sehr geeignet, um die Wärmestrahlung zu beobachten.

Der Erste, welcher diese Wirkung der Wärme zum Studium der strahlenden Wärme anwandte, war Nobili[1]). Derselbe construirte einen Apparat, welchen er Thermomultiplicator nannte, und welcher aus einer Combination von Wismuth und Antimonstäbchen bestand, der Thermosäule, die bei der geringsten Temperaturdifferenz der Löthstellen einen elektrischen Strom gab, und einem Galvanometer, einer Zusammenstellung zweier Magnetnadeln, um welche der Draht in einer solchen Weise herumgeführt war, dass sie auch durch den schwächsten elektrischen Strom aus ihrer Gleichgewichtslage abgelenkt wurde.

Die Thermosäule von Nobili zeigt Fig. 29 in perspectivischer Ansicht; Fig. 30 zeigt die Anordnung der einzelnen Theile. Eine Anzahl Wismuth-

Fig. 29. Fig. 30.




und Antimonstäbchen $aa$ und $bb$ sind, Fig. 30, abwechselnd unter sehr scharfen Winkeln aneinander gelöthet, und in mehrere parallele Reihen geordnet, welche, an ihren Enden zusammenhängend, eine einzige Metallkette bilden. Die ganze Kette bildet ein Parallelepiped und ist von einem Ringe umgeben. Die Stäbchen berühren sich nur an den Enden, der Zwischenraum, den sie zwischen sich und dem Ringe lassen, ist mit Harz ausgegossen, so dass das Ganze eine compacte Masse bildet, deren Vorderfläche $O$ und Hinterfläche $P$ (Fig. 29) aus den Löthstellen der Stäbchen gebildet wird. Diese Flächen sind mit Russ sorgfältig geschwärzt. Das erste Wismuthstäbchen ist mit der Klemmschraube $K$, das letzte Antimonstäbchen mit der Klemmschraube $S$ in metallischer Verbindung.

1) *Nobili*, Bibliothèque universelle de Genève. T. XLIV. Poggend. Ann. Bd. XX.

Wie man sieht, ist es bei dieser Anordnung erreicht, dass die sämmt-
.chen ungeraden Löthstellen an der einen Seite der Säule, vielleicht bei *O*,
ie geraden sämmtlich an der andern Seite bei *P* sich befinden. Wird daher *K*
ait *S* durch einen Draht verbunden, und nun die eine Seite der Säule auch
.ur um das Geringste wärmer gemacht als die andere Seite, so wird der
)raht von einem Strome durchflossen.

Zum Nachweise und zur Messung des Stromes dient das Galvanometer
Fig. 31). Die wesentlichen Theile desselben sind, nach dem Vorigen, die

Fig. 31. Fig. 32.

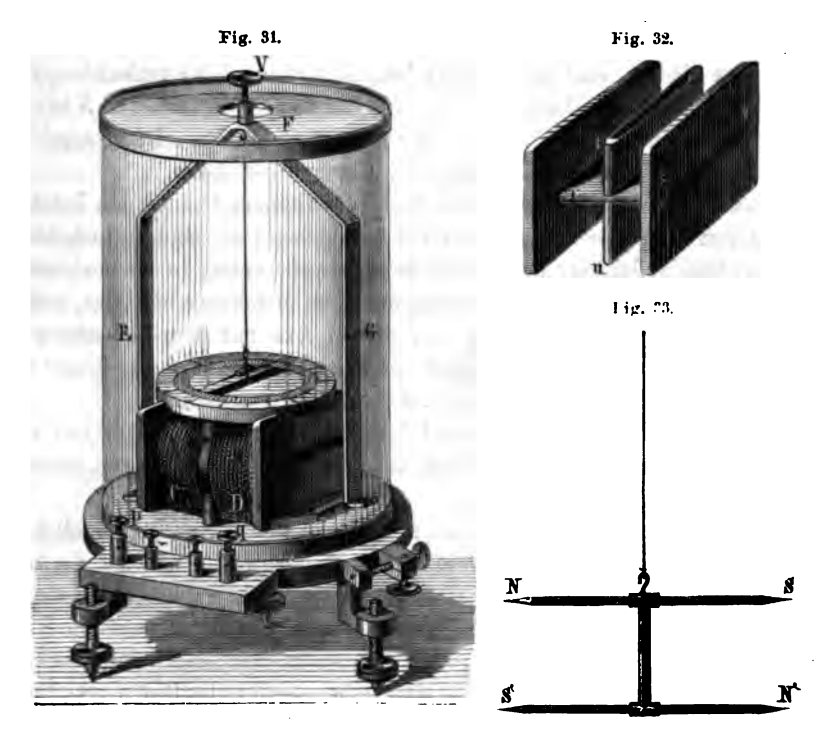



Fig. 33.

ahtwindungen, durch welche der Strom hindurchgeht, und die zwischen
n Windungen hängende Nadel, welche von dem Strome abgelenkt wird.

Die Drahtwindungen *ABCD* sind um ein Holzrähmchen geführt, dessen
inrichtung Fig. 32 noch besonders zeigt. Zwei verticale Brettchen, welche
ihrer Mitte eine 4 — 5 Millimeter breite Spalte *ss* haben, sind durch die
rizontalen Arme *rs* eines Kreuzchens *rstu* verbunden; um die horizontalen
rme des Kreuzchens wird der Draht gewickelt, bis der Zwischenraum zwi-
hen den beiden Brettchen von den Windungen angefüllt ist, so dass im
nern nur ein Raum von der Breite der in den Brettchen vorhandenen Spalten,
d eine verticale Spalte von der Breite der verticalen Kreuzesarme bleibt.
an wendet zu diesen Apparaten sorgfältig mit Seide übersponnenen und
firnissten Kupferdraht an, dessen Dicke nicht zu gering ist, zwischen 0,5

und 1 Millimeter; eine Länge von 7—8 Meter wird in circa 80 Windung um das Rähmchen geführt.

Das mit dem Draht umwickelte Rähmchen steht in der Mitte der Bod platte des Apparates Fig. 31, und die Enden der Drähte sind an den Klem schrauben *p* und *q* befestigt, und mit denselben in metallischer Berührung.

Als Magnetnadel wird eine sogenannte Doppelnadel angewandt; diesel besteht aus zwei Magnetnadeln, welche (Fig. 33) in ihrer Mitte durch kleines Schildkrotstäbchen verbunden und so weit von einander gehalten si dass wenn die untere Nadel in der horizontalen von den Drahtwindung gelassenen Spalte sich befindet, die obere Nadel über den Windungen lie Die beiden Nadeln sind gleich stark magnetisirt, und so verbunden, d wenn der Nordpol der oberen Nadel in *N*, der Südpol derselben in *S* ist, d Nordpol der untern Nadel in *N'*, der Südpol in *S'* ist. Der Südpol d untern Nadel befindet sich also unter dem Nordpol der obern.

In dem Galvanometer sind die Nadeln an einem Coconfaden befesti welcher von der Mitte des Bügels *EFG* herabhängt; sie sind so aufgehän dass die obere Nadel über den Drahtwindungen, die untere in der horizontal Spalte frei schwebt. Auf den Windungen ist ein Metallring befestigt, welch mit einer Kreistheilung versehen ist, dessen Axe mit dem Coconfaden z sammenfällt. Auf der Kreistheilung spielt die obere Nadel als Zeiger ei dieselbe dient dazu, die Ablenkungen der Nadeln zu messen.

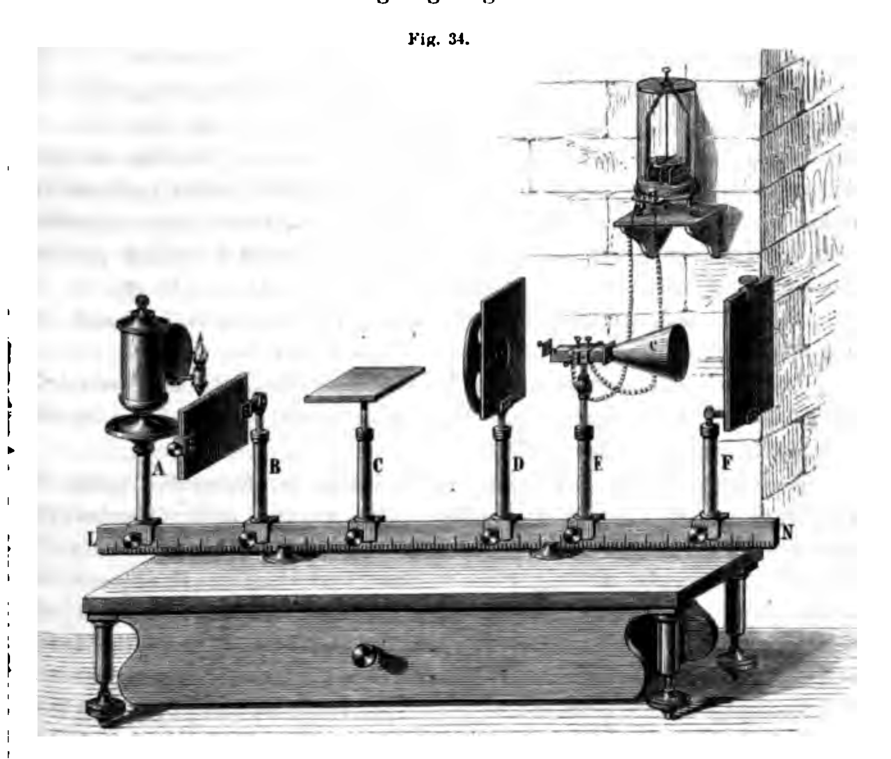
Die Drahtwindungen und der Bügel *EFG* sind schliesslich mit ein Glasglocke bedeckt, um zu verhindern, dass die Nadeln durch Luftströmung bewegt werden.

Will man nun mit einem solchen Galvanometer Versuche anstellen, sorgt man zunächst dafür, dass die Nadeln frei schweben und die Verläng rung des Coconfadens durch den Mittelpunkt der Kreistheilung hindurchgeh Letzteres erreicht man dadurch, dass man mit den Stellschrauben *S* de Apparat genau horizontal stellt; um ersteres zu bewirken, kann mit d Vorrichtung *V*, welche oben aus der Glocke hervorragt, der Faden und die d mit verbundenen Nadeln etwas gehoben und gesenkt werden. Ferner stellt ma die Drahtwindungen, welche gedreht und mittels einer Mikrometerschraul schliesslich ganz fein eingestellt werden können, so, dass die obere Nadel a der Kreistheilung auf 0° und 180° zeigt. Verbindet man dann die beide Klemmschrauben *p* und *q* durch Kupferdrähte, die eine mit dem Ende *K*, d andere mit dem Ende *S* der Thermosäule (Fig. 29), und erwärmt die ei Seite der letztern, so cirkulirt ein Strom durch das Galvanometer und d Nadeln werden aus ihrer Gleichgewichtslage um eine bestimmte Anzahl Gra abgelenkt. Der Apparat ist so empfindlich, dass er bei der geringsten Wärm differenz der Löthstellen schon eine merkliche Ablenkung der Nadel zeigt; reicht schon hin, wenn man die eine Seite der Thermosäule mit einer Met platte bedeckt, der andern in der Entfernung einiger Fusse die warme Ha gegenüber zu halten, um in Folge der Erwärmung, welche die Thermosäu

durch die Wärmestrahlung der Hand erfährt, eine Ablenkung der Nadel zu erhalten.

Die Thermosäule verbunden mit dem Galvanometer, welche zusammen Nobili als Thermomultiplicator bezeichnete, sind es, welche seitdem stets als thermoskopische Apparate bei Versuchen über die strahlende Wärme angewandt werden. Zuerst wurden sie in ausgedehnter Weise benutzt von Melloni, welcher einen Apparat zur Untersuchung sämmtlicher Gesetze über die strahlende Wärme, den jetzt sogenannten Melloni'schen Apparat zusammenstellte[1]), welcher noch jetzt allgemein zu den Versuchen über strahlende Wärme benutzt wird. Die Zusammenstellung zeigt Fig. 34.

Fig. 34.




Auf einem hölzernen Kasten, dessen Länge ungefähr $1^m$, dessen Breite $0^m,5$ beträgt, ist ein Lineal $LN$ von Messing befestigt, welches mit einer Millimetertheilung versehen ist. Auf demselben lassen sich eine Anzahl von Messingsäulchen verschieben und durch Druckschrauben an beliebigen Stellen festsetzen. Die Messingsäulen sind hohl, und oben etwas aufgeschlitzt. In ihnen lassen sich Cylinder von Messing auf- und abschieben, und in beliebiger Höhe durch Anziehen der um die Messingsäulchen gelegten Schrauben festsetzen. Diese Messingcylinder tragen sämmtliche zu den Versuchen angewandten

1) *Melloni*, L'Institut Nro. 89 (1835) Poggend. Ann. Bd. XXXV.

Apparate. Die Säule *A* trägt die bei den Versuchen benutzte Wärmequelle, die Säule *B* einen Metallschirm, welcher dazu dient, die Wärmestrahlung der Wärmequelle von den übrigen Apparaten und der Thermosäule fern zu halten. Dieser Schirm wird bei dem Beginne der Versuche, wie die Figur zeigt, zur Seite geschlagen, er ist daher auf der Säule mit einem Scharniere befestigt, welches ihm eine Drehung parallel der Schirmebene gestattet. Auf andern Messingsäulen stehen andere, später zu erwähnende Gegenstände; *D* und *F* tragen ebenfalls Metallschirme, *D* einen solchen mit mehreren Oeffnungen von verschiedener Grösse, welche dazu dienen, die Strahlenbündel, die zur Säule gelangen, grösser oder kleiner zu machen, und *F* einen Schirm, der die Wärmestrahlung von äussern Gegenständen auf die Rückseite der Thermosäule vollständig verhindert.

*E* trägt die Thermosäule; dieselbe ist in einer Metallröhre eingeschlossen, welche sich nach der einen Seite, *c*, konisch erweitert; die Metallröhre ist an beiden Seiten mit einem Metalldeckel verschlossen, welcher an einem Scharnier befestigt ist, so dass er zur Seite geschlagen werden kann und die Röhre öffnet. Bei den Versuchen wird nur die der Wärmequelle zugewandte Seite geöffnet. Man wendet je nach den anzustellenden Versuchen entweder die konische Erweiterung oder die andere Seite der Wärmequelle zu.

Das Galvanometer wird entweder auf dem Tisch neben dem Apparat, oder wie es die Figur zeigt, auf einem Tischchen aufgestellt, welches, um alle Erschütterungen zu vermeiden, an der Wand befestigt ist. Die Verbindung der Säule mit dem Galvanometer stellt man durch sehr biegsame Spiralen von übersponnenem Kupferdraht her.

Es erübrigt jetzt, nach der Beschreibung der Apparate, welche zur Untersuchung der strahlenden Wärme benutzt werden, noch anzugeben, wie man den Thermomultiplicator als Messapparat verwenden kann.

Der elektrische Strom, welcher durch verschiedene Erwärmung der Löthstellen in einem gegebenen Drahte erregt wird, ist innerhalb enger Temperaturgrenzen, der Temperaturdifferenz der Löthstellen proportional, das heisst, für eine Differenz von 2° ist die Intensität des elektrischen Stromes die doppelte von derjenigen, welche er bei der Differenz von 1° hat. Die Temperaturdifferenzen, welche an der Thermosäule durch Bestrahlung der einen Seite erzeugt werden, sind nun jedenfalls so klein, dass wir unbedenklich hier die Temperaturdifferenzen und elektrischen Ströme einander proportional setzen können. Wird nun die Temperatur der einen Löthstelle constant erhalten, so ist die Temperaturdifferenz der Temperaturerhöhung an der einen Seite gleich; diese aber ist der Menge von Wärmestrahlen, welche gleichzeitig die Thermosäule treffen, oder der Intensität der Strahlung proportional. Es folgt somit, dass der in dem Apparate erregte elektrische Strom der Intensität der Strahlung, welche die Thermosäule trifft, proportional ist. Um die Intensität der Strahlungen mit einander zu vergleichen, ist es daher nur nothwendig, die Stärke der elektrischen Ströme zu vergleichen.

Die Intensität der in der Thermosäule erregten elektrischen Ströme misst man durch die Ablenkung der Nadel aus ihrer Gleichgewichtslage, da, wie erwähnt, die Ablenkung um so grösser ist, je stärker die elektrischen Ströme sind. Indess sind die Ablenkungen den Stromstärken nicht einfach proportional, das heisst eine Ablenkung von 30° zeigt nicht einen doppelt so starken Strom an als eine von 15°. Das Gesetz, nach welchem die Ablenkungen mit den Stromstärken sich ändern, ist vielmehr für jedes Galvanometer ein anderes und muss für dasselbe durch besondere Versuche bestimmt werden. Zur Aufsuchung dieses Gesetzes sind verschiedene Methoden angewandt worden; die bequemste ist wohl die von Melloni vorgeschlagene, welche auch für die bei den Versuchen über strahlende Wärme vorkommenden Ströme vollkommen genaue Resultate liefert [1]).

Man wendet bei dieser Methode zwei constante Wärmequellen an, deren eine man der vordern, deren andere man der hintern Fläche der Thermosäule gegenüberstellt. Durch Schirme kann man die Strahlung beider willkürlich unterbrechen. Lässt man nun die eine Wärmequelle allein wirken, so wird durch den erregten elektrischen Strom die Nadel nach der einen Seite abgelenkt, lässt man die andere allein wirken, so hat der elektrische Strom die entgegengesetzte Richtung als vorher, die Nadel wird daher nach der entgegengesetzten Seite abgelenkt. Sei die erste Ablenkung gleich 7°, die zweite gleich 5°. Lässt man nun beide Wärmequellen zugleich wirken, also beide Seiten der Löthstellen sich erwärmen, so erhält man einen elektrischen Strom, der gleich ist der Differenz der beiden vorher beobachteten. Wenn nun die Ablenkung der Stromstärke proportional ist, so muss jetzt die Ablenkung 2° betragen. In der That wird man das bei den meisten Galvanometern finden, für Ströme von der angegebenen und solcher Stärke, welche eine Ablenkung von nicht mehr als 18° — 20° hervorbringen. So weit darf man also die Stromstärken, und somit auch die Intensität der Strahlungen der Ablenkung der Nadel proportional setzen. Bezeichnen wir daher die Stromstärke, welche eine Ablenkung von 1° hervorbringt, mit 1, so deutet eine Ablenkung von 10°, 20°, die Stromstärke 10 oder 20 an.

Man schiebt nun beide Wärmequellen der Thermosäule näher; bringe die Strahlung der vordern allein eine Ablenkung von 24°, die hintere eine von 20° hervor. Man lässt beide zusammenwirken und erhält eine der Differenz beider Ströme entsprechende Ablenkung. Sei dieselbe gleich 5°, so folgt, dass die Intensität des ersten Stromes, der eine Ablenkung von 24° hervorbringt, gleich 25 ist. Verstärken wir also die Intensität eines Stromes, der gleich 20 in der gewählten Einheit ist, um 5, so ist die Vergrösserung der Ablenkung nur 4°, eine Zunahme der Ablenkung von 20° an um 1° zeigt also eine Verstärkung des Stromes um 1,25 an, oder

---

1) *Melloni*, Ann. de chim. et de phys. T. LIII. Poggend. Ann. Bd. XXXV. p. 180 ff.

der Ablenkung 20⁰ entspricht die Stromstärke 20

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| " | " | 21⁰ | " | " | " | 21,25 |
| " | " | 22⁰ | " | " | " | 22,5 |
| " | " | 23⁰ | " | " | " | 23,75 |
| " | " | 24⁰ | " | " | " | 25. |

Man nähert dann wieder die beiden Wärmequellen, und bewirkt, dass die eine für sich die Nadel um 28⁰ ablenkt, die andere für sich um 24⁰, und bestimmt dann wieder die Ablenkung, wenn beide zusammenwirken; ist dieselbe gleich 6⁰,5, so zeigt die Ablenkung 28⁰, die Stromstärke 25 + 6,5 oder 31,5 an. Die Stromstärken für zwischenliegende Ablenkungen erhält man wie vorhin.

So fährt man fort, indem man die Wärmequellen immer näher schiebt, die Ablenkungen für die Differenz der Stromstärken beobachtet, und daraus ableitet, um wie viel die Stromstärke wächst, wenn von irgend einem Punkte aus die Ablenkung um eine bestimmte Anzahl von Graden zunimmt. So fand z. B. Melloni für sein Galvanometer folgende Werthe der Ablenkungen, wenn

| die vordere Wärmequelle allein | die hintere Wärmequelle allein | beide zusammen wirkten |
|---|---|---|
| 24⁰ | 20⁰ | 5,12⁰ |
| 28 | 24 | 6,44 |
| 32 | 28 | 8,00 |
| 36 | 32 | 9,92 |
| 40 | 36 | 12,44 |
| 44 | 40 | 19,04. |

Einer Ablenkung von 32⁰ entspricht also die Intensität 39,6; von 36⁰ — 49,5; von 40⁰ — 61,9; von 44⁰ — 80,9.

Um die zwischenliegenden Intensitäten genauer zu erhalten, wandte Melloni die Methode der graphischen Interpolation an, er trug die beobachteten Ablenkungen auf einer Abscissenaxe und die entsprechenden Intensitäten als Ordinaten auf, verband die Endpunkte der so gefundenen Ordinaten durch eine continuirliche Curve, und erhielt dann in den Ordinaten, welche den verschiedenen Punkten der Abscisse entsprechen, die Intensitäten für die durch die Abscissen dargestellten Ablenkungen. Dieselben wurden dann in einer Tabelle zusammengestellt.

Hat man eine solche Tabelle für sein Galvanometer entworfen, so ist dasselbe als Messinstrument brauchbar. Zur bequemern Benutzung indess hat Melloni noch eine Vorsichtsmaassregel angegeben[1]). Wenn man nämlich auf die Thermosäule ein Bündel Wärmestrahlen fallen lässt, so setzt sich die Nadel des Galvanometers sofort in Bewegung, sie gelangt jedoch nicht sofort, sondern erst nach einigen Schwankungen, zu ihrer definitiven Ablenkung.

1) *Melloni*, nach dem Bericht von Biot an die Pariser Akademie über Melloni's Arbeiten im 14. Bande der Mémoires de l'Acad. Poggend. Ann. Bd. XXXVIII.

Denn der sofort in seiner ganzen Stärke auftretende Strom gibt der Nadel einen Stoss, durch welchen sie über ihre neue Gleichgewichtslage hinausgeht, um welche sie dann nach den Gesetzen der Pendelschwingung oscillirt. Lässt man nun so lange die Strahlung auf die Thermosäule wirken, bis die Nadel zur Ruhe kommt, so dringt die Wärme durch Leitung bis zu einiger Tiefe in die Säule hinein, und es dauert dann geraume Zeit, bis dieselbe nach Aufheben der Strahlung wieder auf ihre frühere Temperatur erkaltet, und so wieder zu einem neuen Versuche brauchbar ist. Man kann jedoch, wie Melloni bei seinen Versuchen sich stets überzeugte, aus der ersten Ablenkung auf die dauernde Ablenkung schliessen, indem der durch den ersten Stoss bei demselben Instrument durchlaufene Bogen für dieselbe dauernde Ablenkung immer derselbe ist. Wenn man daher ein für alle Mal beobachtet, wie gross die in Folge des ersten Stosses durchlaufenen Bögen für die verschiedenen Ablenkungen sind und diese in einer Tabelle zusammenstellt, so hat man bei den Versuchen nur diese zu beobachten, um es zu verhindern, dass die Thermosäule sich merklich erwärmt und zu sofortigen weitern Versuchen unbrauchbar wird.

Andere Methoden der Graduirung werden wir im nächsten Bande kennen lernen.

## §. 19.

**Ungestörte Ausbreitung der Wärmestrahlen.** Es wurde bereits vorhin darauf aufmerksam gemacht, dass bei dem fortgesetzten Studium der Wärmestrahlung sich die innigste Beziehung zwischen Licht und strahlender Wärme immer mehr herausstellte, es wird daher am angemessensten sein, wenn wir die Gesetze der Wärmestrahlung parallel mit jenen der Lichtbewegung betrachten.

Wenn die Temperatur eines Körpers von jener seiner Umgebung verschieden ist, so sendet er immer Wärmestrahlen aus, davon kann man sich mittels des Thermomultiplicators unmittelbar überzeugen. Bringen wir einen Körper, welcher wärmer oder kälter ist als die Thermosäule, vor die eine Seite derselben, so wird die Nadel des Galvanometers stets abgelenkt, von den wärmern Körpern nach der einen, von den kältern nach der entgegengesetzten Seite. Es ergibt sich daraus, dass wir in dem Thermomultiplicator das Resultat eines doppelten Vorganges erhalten, das Resultat der Strahlung der genäherten Körper gegen die Thermosäule und der Thermosäule gegen die genäherten Körper. Sind die genäherten Körper wärmer als die Thermosäule, so erhält letztere mehr Wärme als sie abgibt, die Temperatur derselben wird erhöht; sind die genäherten Körper kälter, so gibt die Thermosäule mehr Wärme ab, als sie empfängt, ihre Temperatur wird erniedrigt. Ist aber die Temperatur der genäherten Körper gerade derjenigen der Thermosäule gleich, so strahlen beide gleichviel Wärme gegen einander aus, jeder empfängt ebenso viel, als er abgibt, der Erfolg ist also derselbe, als wenn keine Strahlung

stattfände. Es zeigt sich somit hier ein Unterschied zwischen Licht und Wärme, Licht wird nur von gewissen, den leuchtenden Körpern, ausgestrahlt. Wir werden indess später sehen, dass dieser Unterschied kein qualitativer, kein wesentlicher ist.

Denken wir uns jetzt irgend einen warmen Körper, etwa einen Metallwürfel, der mit siedendem Wasser gefüllt ist und constant auf der Temperatur $100^0$ erhalten wird, so fragt es sich zunächst, nach welcher Richtung pflanzen sich die Wärmestrahlen fort? Mit Hülfe des Melloni'schen Apparates können wir uns leicht überzeugen, dass die Wärmestrahlen wie die Lichtstrahlen sich geradlinig fortpflanzen; denn bringen wir zwischen der Wärmequelle und der Thermosäule zwei durchbohrte Metallschirme an, so wird die Nadel des Galvanometer nur abgelenkt, wenn eine die Wärmequelle und die Thermosäule verbindende gerade Linie durch die beiden Oeffnungen der Schirme hindurchgeht; wird einer der Schirme verschoben, so erfährt die Thermosäule keine Einwirkung mehr.

Mit welcher Geschwindigkeit die Wärmestrahlen sich fortpflanzen, darüber gibt es, einen Versuch von Wrede ausgenommen[1]), noch keine direkten Messungen. Wrede glaubte aus seinem Versuche schliessen zu können, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wärmestrahlen 0,8 derjenigen des Lichtes sei; dass dieselbe für irdische Dimensionen unmessbar ist, davon kann man sich leicht überzeugen. Wenn man nämlich eine Wärmequelle vor einer Thermosäule aufstellt, so tritt in demselben Momente, in welchem die Strahlen auf die Thermosäule fallen können, auch eine Ablenkung der Nadel ein, wie gross auch der Abstand der Wärmequelle von der Thermosäule sein mag. Schon Pictet zeigte mit einem Luftthermometer[2]), dass dasselbe augenblicklich erwärmt wurde, wenn die Strahlen einer $20^m$ entfernten Wärmequelle zu demselben Zutritt hatten. Dass die mit den Lichtstrahlen der Sonne verbundenen Wärmestrahlen sich mit einer nicht viel geringern Geschwindigkeit fortpflanzen als die Lichtstrahlen, folgt schon daraus, dass die Sonnenstrahlen niemals ohne Wärme erscheinen, wann und wo man sie auch untersuchen mag. Man wird daher hieraus und aus der Unmessbarkeit der Fortpflanzungsdauer für irdische Distanzen berechtigt sein zu schliessen, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wärmestrahlen von jener der Lichtstrahlen nicht viel verschieden ist, ja, da man den Versuch von Wrede wohl nicht als beweisend ansehen kann, dass sie im Weltenraume und in der Luft derselben gleich ist.

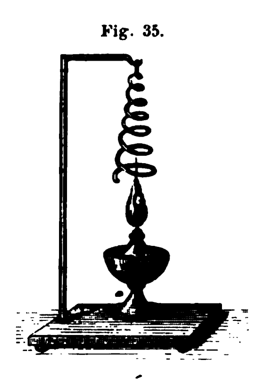
Von einer Wärmequelle breiten sich die Wärmestrahlen wie die Lichtstrahlen nach allen Seiten aus; es folgt daraus, dass die Intensität der Wärmestrahlen wie diejenige der Lichtstrahlen abnehmen muss, wie die Quadrate der Entfernungen von der Wärmequelle wachsen. Dass das in der That der Fall

1) *v. Wrede,* Poggend. Ann. Bd. LIII.
2) *Pictet,* Essai sur le feu.

st, zeigte schon Lambert[1]) im Jahre 1777 aus der Erwärmung von 5 Thermometern, welche der Wirkung einer Gluthpfanne ausgesetzt waren. Dieselben befanden sich in einem Abstande von 34,2 — 62,4 — 93,4 — 125,2 — 157,3 Centimeter von der Gluthpfanne und zeigten eine Temperaturerhöhung von 15°,3 — 4°,7 — 2°,0 — 1°,1 — 0°,7. Berechnet man aus der Erwärmung des ersten Thermometers diejenige der andern vier unter Voraussetzung der Richtigkeit jenes Gesetzes, so hätte dieselbe sein müssen 4°,6 — 2°,0 — 1°,1 — 0°,7. Wie man sieht, stimmen die beobachteten Zahlen mit den berechneten vollständig überein.

Melloni hat mit dem Thermomultiplicator die Versuche Lambert's wiederholt und eine ebenso genaue Uebereinstimmung erhalten[2]). Er benutzte als Wärmequelle eine glühende Platinspirale (Fig. 35), welche über einer Spiritusflamme stetig im Glühen erhalten wurde, und auf dem Tische der Säule $A$ Fig. 34 befestigt war. Die Flamme der Lampe war vor der Säule verdeckt, und der Schirm der Säule $D$ war so gestellt, dass das Strahlenbündel von der Spirale durch eine Oeffnung ging, welche kleiner war als die Vorderfläche der Säule. Die Spirale wurde nun genau in die Axe des Apparates gebracht, und die Erwärmung der Säule gemessen, wenn die Spirale in drei scharf bestimmten Abständen von der Thermosäule sich befand. Die von Melloni gefundenen Zahlen zeigt folgende Zusammenstellung:

Fig. 35.



| Abstände der Spirale $d$ | Ablenkungen der Galvanometernadel $J$ | $J \cdot d^2$ |
|---|---|---|
| 100 | 10,34 | 10340,0 |
| 70 | 21,10 | 10339,0 |
| 60 | 28,70 | 10342,8. |

Wie man sieht, sind die Produkte aus den Quadraten der Abstände und der Intensität der Strahlung fast genau dieselben, so dass das oben erwähnte Gesetz mit aller Strenge folgt.

Melloni hat noch auf eine andere Weise die Richtigkeit des Gesetzes nachgewiesen[3]), besonders um die Versuche Leslie's zu widerlegen, der zu dem Schlusse gekommen war, dass die Intensität der Wärmestrahlung den Abständen von der Wärmequelle proportional abnähme. Ein gewöhnliches Differentialthermometer wurde in der Mitte mit einem Schirme versehen, so dass die Wärmequelle, welche auf die eine Kugel ihre Strahlen sandte, nicht zugleich auf die andere Kugel wirkte. Dann wurden zwei Metallwürfel herge-

1) *Lambert*, Pyrometrie.
2) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. XXXIX.
3) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. XLIV.

stellt, deren Seiten sich genau verhielten wie 1:2, deren Seitenflächen also genau im Verhältnisse 1:4 standen. Die den Kugeln des Thermometers zugewandten Flächen wurden sorgfältig mit Kienruss geschwärzt, die beiden Gefässe mit siedendem Wasser gefüllt, und durch untergestellte Lampen das Wasser fortwährend im Sieden gehalten. Die Würfel wurden dann, der kleinere in der Entfernung von 4, der grössere in einer Entfernung von 8 Decimeter, von je einer der Kugeln des Thermometers aufgestellt. Von jedem ging eine bedeutende Wärmestrahlung zu der entsprechenden Kugel des Thermometers über, denn wurde einer der Würfel durch einen Metallschirm verdeckt, so wurde der Flüssigkeitsfaden des Thermometers bedeutend verschoben. Wirkten aber beide Würfel zusammen, so trat durchaus keine Bewegung der Flüssigkeit ein. Da nun die viermal so grosse Fläche des grössern Würfels die vierfache Wärmemenge gegen das Thermometer strahlte, und da in der doppelten Entfernung die Wirkung der Strahlung nicht grösser war als die Wirkung des kleinern Würfels in der einfachen Entfernung, so folgt, dass die Intensität der Wärmestrahlen abnimmt, wie die Quadrate der Entfernung von der Wärmequelle wachsen.

Dass man dieses Gesetz mit dem Differentialthermometer nicht dadurch nachweisen kann, dass man einen und denselben Würfel in verschiedene Entfernungen von der einen Kugel bringt, und die dann stattfindenden Erwärmungen mit einander vergleicht, hat seinen Grund darin, dass der Winkel, unter dem die aus verschiedenen Entfernungen auf das Luftthermometer wirkenden Strahlen die Wärmequelle verlassen, immer ein anderer wird. Je weiter der Würfel von dem Thermometer entfernt wird, um so mehr nähert sich der Winkel einem rechten, oder um so näher wird der Werth des Ausstrahlungswinkels, wenn wir auch hier wieder den Winkel, welchen die ausfahrenden Strahlen mit dem Einfallslothe bilden, als den Ausstrahlungswinkel bezeichnen, gleich Null.

Denn ebenso wie der Ausstrahlungswinkel von Einfluss ist auf die Intensität der Lichtstrahlen, ist er es auf die Intensität der Wärmestrahlen. Der Erste, welcher gezeigt hat, dass die Intensität der Wärmestrahlen dem Cosinus des Ausstrahlungswinkels proportional ist, war Leslie[1]). Er stellte einen Würfel in bestimmter Entfernung von der einen Kugel eines Differentialthermometers auf, und brachte zwischen Würfel und Kugel zwei Metallschirme an, welche von nur einem kleinen Theile der Würfelfläche Strahlen auf das Thermometer fallen liessen. Er zeigte dann, dass, wie auch die Neigung der Würfelfläche gegen die Richtung der die Kugel treffenden Strahlen war, die Erwärmung der Kugel immer dieselbe blieb. Da nun die Fläche, welche bei einer Drehung des Würfels um einen Winkel $\alpha$ auf die Kugeln Strahlen sendet, im Verhältnisse von 1 zu $\cos \alpha$ grösser ist, als wenn die Würfelfläche zur

1) *Leslie,* Experimental inquiry into the nature and propagation of heat London 1804.

Richtung der ausfahrenden Strahlen senkrecht ist, so folgt, dass die Intensität der Wärmestrahlen im Verhältniss von cos $\alpha$ zu 1 kleiner ist.

Melloni hat denselben Versuch unter Benutzung des Thermomultiplicators mit demselben Erfolge wiederholt[1]). Er wandte einen ebensolchen hohlen Metallwürfel an als Leslie, dessen der Thermosäule zugewandte Fläche mit Kienruss oder mit Lack überzogen war; er gibt ferner an, dass das Gesetz sich bestätige, wenn die Würfelfläche polirt oder matt geschliffen oder mit irgend einer Substanz überzogen gewesen sei.

Fourier hat von diesem Gesetze die bereits im II. Bande p. 41 mitgetheilte Erklärung gegeben[2]), welche die Schwierigkeit hebt, dass von einer strahlenden Oberfläche, welche wir uns doch als aus strahlenden Punkten zusammengesetzt denken müssen, die Strahlen nicht nach allen Richtungen mit gleicher Intensität ausstrahlen. Er nahm an, dass die Wärmestrahlung nicht allein von der Oberfläche der Körper ausgeht, sondern dass auch von den Punkten unterhalb der Oberfläche bis zu einer gewissen Tiefe Strahlen hervortreten. Wie wir an jener Stelle zeigten, folgt aus dieser Annahme das Gesetz, nach welchem die Intensität der Strahlung mit dem Cosinus des Ausflusswinkels abnimmt, unmittelbar.

Melloni hat diese Hypothese einer experimentellen Prüfung unterworfen. Wir werden später ausführlich zeigen, dass die Wärmemengen, welche verschiedene Körper bei gleicher Temperatur und gleicher Grösse der strahlenden Oberfläche ausstrahlen, sehr verschieden sind. Versieht man die Oberfläche eines Metallwürfels mit einer dünnen Lackschicht, so wird diese durch Leitung auf dieselbe Temperatur erwärmt, und wird dadurch der ausstrahlende Körper. Die Menge der ausgestrahlten Wärme wird dadurch viel grösser. Wenn nun die Ausstrahlung der Wärme nur von der Oberfläche des Körpers ausginge, so müsste die Dicke dieser Lackschicht auf die ausgestrahlte Wärmemenge ganz ohne Einfluss sein. Strahlt aber die Wärme auch aus dem Innern bis zu einer gewissen Tiefe, so muss die ausgestrahlte Wärmemenge zunehmen, bis die Lackschicht bis zu einer gewissen Dicke wächst. Denn dann wird der Lack seiner ganzen Dicke nach auf die Temperatur des Würfels erwärmt, und aus der ganzen Tiefe der Schicht gehen Strahlen aus. Dass nun in der That mit der Dicke der Lackschicht bis zu einer bestimmten Grenze die ausgestrahlte Wärmemenge zunimmt, hat Melloni gezeigt[3]). Er überzog die vier Seiten eines Würfels von polirtem Kupfer mit einem Firniss, der ganz gleichmässig äusserst dünn aufgetragen war, darauf überstrich er drei Seiten nochmals in gleicher Weise, dann zwei Seiten nochmals und schliesslich die vierte Seite noch einmal. Die eine Seite hatte somit 1, die zweite 2, die dritte 3, die vierte 4 Schichten ganz gleicher Dicke. Der Würfel wurde dann mit Wasser von $50^0$

1) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. LXV.
2) *Fourier*, Ann. de chim. et de phys. T. VI.
3) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. LXV.

gefüllt und vor dem Thermomultiplicator aufgestellt. Die Strahlungen zeigten sich sehr verschieden, und zwar waren die corrigirten Ablenkungen, wenn der Thermosäule zugewandt war die Seite mit

| 1 | 2 | 3 | 4 | Firnissschichten |
|---|---|---|---|---|
| 9°,3 | 13°,9 | 17°,8 | 21°,3. | |

So fuhr Melloni fort, indem er jetzt zunächst auf alle 4 Seiten 4 Schichten auftrug und dann der zweiten noch eine, der dritten noch zwei, der vierten noch drei Schichten gab; es lieferte die Seite mit

| 4 | 5 | 6 | 7 | Firnissschichten |
|---|---|---|---|---|
| 21°,3 | 24°,5 | 27°,4 | 29°,9 | |

corrigirte Ablenkung der Galvanometernadel. Die Strahlung nahm zu bis 16 Firnissschichten aufgetragen waren, und zwar bis zu einer Ablenkung von 40°,9. Um berechnen zu können, aus welcher Tiefe noch Wärmestrahlen aus der Firnissschicht hervortreten, bestimmte Melloni das specifische Gewicht des trockenen Firnisses und die Gewichtszunahme des Würfels. Aus der bekannten Grösse der Würfelflächen erhielt er dann für die Dicke der 16 Schichten 0,043455 Millimeter, so dass aus einer solchen Tiefe in diesem Falle noch Strahlen hervortraten.

## §. 20.

**Reflexion und Brechung der strahlenden Wärme.** Die ungestörte Ausbreitung der Wärmestrahlen bringt dieselben in die grösste Analogie mit den Lichtstrahlen; dasselbe zeigt sich bei Betrachtung der gestörten Ausbreitung der Wärmestrahlen. Treffen Lichtstrahlen in ihrer Bahn auf andere Körper, so zerlegen sie sich in mehrere Theile; ein Theil derselben wird unregelmässig nach allen Seiten zurückgeworfen, ein anderer regelmässig reflectirt; das übrige Licht dringt in den Körper ein und wird im Innern zum Theil absorbirt, zum Theil dringt es, bei den durchsichtigen Körpern, meist aus seiner Richtung abgelenkt, durch die Körper als gebrochenes Licht hindurch.

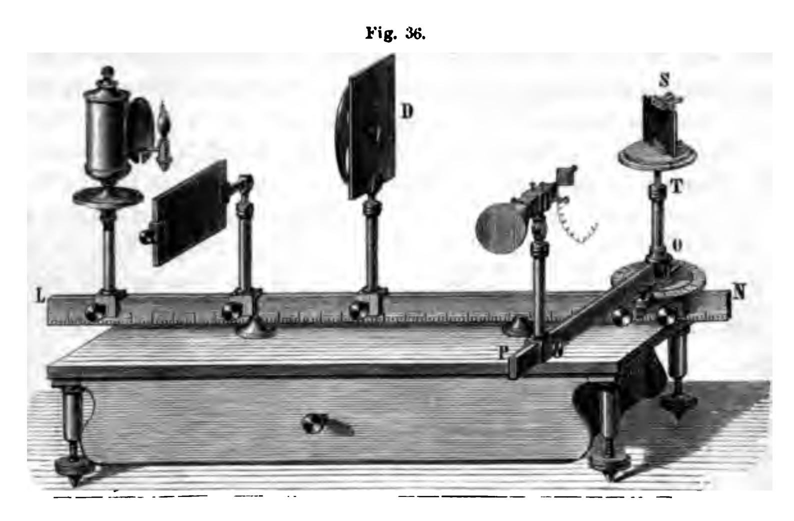
Eine ganz ebensolche Theilung der Wärmestrahlen tritt ein, wenn sie auf einen Körper treffen; ein Theil der Wärmestrahlen wird regelmässig, ein anderer diffus reflectirt, wieder ein anderer wird gebrochen, und schliesslich wird ein Theil absorbirt.

Dass das Reflexionsgesetz für die regelmässig zurückgeworfenen Strahlen vollständig mit demjenigen für Lichtstrahlen zusammenfällt, lässt sich sehr bequem mittels des Melloni'schen Apparates zeigen[1]). Die Einrichtung desselben für diesen Zweck zeigt Fig. 36. Die Thermosäule wird von der Metallschiene *LN* fortgenommen und auf die Schiene *OP* gestellt, welche an der Säule des Trägers *T* drehbar um eine mit der Axe der Säule des Trägers *T*

1) *Melloni*, L'Institut Nr. 89. 1835. Poggend. Ann. Bd. XXXV.

zusammenfallende Axe befestigt ist. Der Träger $T$ besteht ebenfalls aus einer hohlen Säule von Messing, in welcher ein massiver Messingcylinder, welcher oben mit einem Tischchen versehen ist, auf- und abgeschoben und beliebig festgestellt werden kann. Unten an dem Träger $T$ befindet sich ein getheilter

Fig. 36.




Kreis, dessen Mittelpunkt auf der verlängerten Drehungsaxe der Schiene $OP$ liegt. Der Nullpunkt der Theilung liegt auf der Mitte der Schiene $LN$, und die Schiene $OP$ kann auf dem Kreise unter einem beliebigen Winkel mit $LN$ festgestellt werden; die Grösse dieses Winkels wird auf der Theilung des Kreises abgelesen. Der Tisch des Trägers besteht aus einem mit dem untern concentrischen ebenfalls getheilten Kreise. Um die Axe dieses Kreises, also auch um die Drehungsaxe der Schiene $OP$, kann der Spiegel $S$ gedreht und der Winkel, welcher seine Normale mit der Richtung der Schiene $LN$, also derjenigen der einfallenden Wärmestrahlen bildet, an der obern Kreistheilung abgelesen werden.

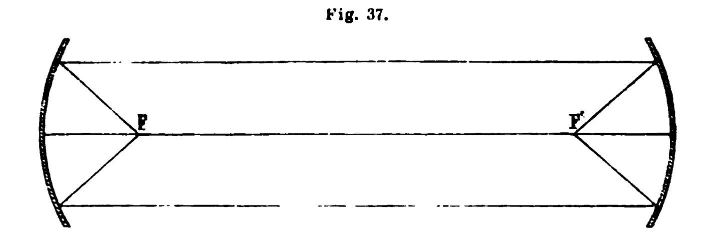
Lässt man nun von der Wärmequelle ein durch die Oeffnungen des Schirmes $D$ begrenztes Strahlenbündel auf die spiegelnde Fläche $S$ fallen, wenn dessen Normale irgend einen Winkel $\alpha$ mit der Richtung der einfallenden Strahlen bildet, und stellt man die Schiene $OP$, welche die Thermosäule in derselben Höhe, in welcher die Wärmequelle steht, trägt, so, dass sie mit den einfallenden Wärmestrahlen einen Winkel $2\alpha$ bildet, so wird die Nadel des Galvanometers durch den von den reflectirten Strahlen erregten Thermostrom abgelenkt. Lässt man dagegen die Schiene $OP$ einen Winkel mit $LN$ bilden, welcher grösser oder kleiner ist als $2\alpha$, so tritt keine Ablenkung der Nadel ein, ein Beweis, dass die Thermosäule nicht von Strahlen getroffen wird.

Es ergibt sich daraus, dass die Wärmestrahlen nach demselben Gesetze reflectirt werden, als die Lichtstrahlen, dass die reflectirten Strahlen mit den

einfallenden Strahlen in derselben Ebene liegen, und dass der Einfallswinkel gleich ist dem Reflexionswinkel.

Viel bequemer lässt sich dieser Satz für Wärmestrahlen mittels der Reflexion von krummen Flächen beweisen; durch derartige Versuche wurde er auch bereits von Mariotte[1]) und Scheele[2]) nachgewiesen. Wir sahen, dass Lichtstrahlen, welche auf einen kugelförmigen Hohlspiegel unter einander und mit der Hauptaxe parallel auffallen nach der Reflexion in dem Hauptbrennpunkte vereinigt werden, und dass die Strahlen, welche ein im Hauptbrennpunkte angebrachter leuchtender Körper aussendet, nach der Reflexion einander und mit der Hauptaxe parallel sich fortpflanzen. Das Gleiche muss für die Wärmestrahlen gelten, wenn dieselben nach dem gleichen Gesetze reflectirt werden. Dass das der Fall ist, lässt sich durch folgenden augenfälligen Versuch zeigen. Man stellt zwei kugelförmige Hohlspiegel von polirtem Messingblech einander so gegenüber (Fig. 37), dass die Hauptaxen beider Spiegel eine gerade Linie

Fig. 37.




bilden und die spiegelnden Flächen einander zugewandt sind. Bringt man nun in den Hauptbrennpunkt $F$ des einen Spiegels ein Körbchen mit glühenden Kohlen, welche man durch einen Blasebalg in lebhafter Gluth erhält, und in denjenigen des andern Spiegels $F'$ ein Stückchen Zunder oder ein Zündhölzchen, so dass dessen Kopf gerade die Stelle des Hauptbrennpunktes einnimmt, so wird der Zunder oder das Zündhölzchen entzündet. Die von dem Hauptbrennpunkt des einen Spiegels ausgehenden Strahlen werden nach ihrer Reflexion als paralleles Strahlenbündel auf den andern Spiegel gesandt und nach ihrer Reflexion an demselben in dem Hauptbrennpunkt des letztern vereinigt.

Dass nur durch die Wirkung dieser reflectirten Strahlen der Zunder entzündet wird, folgt daraus, dass nur an dieser Stelle die Entzündung eintritt, nicht aber wenn wir den Zunder dem Spiegel oder den Kohlen näher bringen.

Ein ebenso entschiedener Beweis der Gleichheit des Reflexionsgesetzes für Licht und Wärmestrahlen wird durch die bekannte Anwendung der Hohlspiegel als Brennspiegel geliefert; grosse Brennspiegel in die Sonne gehalten,

1) *Mariotte,* Traité des couleurs T. II. *Dove,* Repert. Bd. IV.
2) *Scheele,* Chemische Abhandlung von Luft und Feuer. *Dove,* Rep. Bd. IV.

fern in ihrem Hauptbrennpunkte eine solche Hitze, dass man im Stande ist, rt Metalle zu schmelzen.

Das Brechungsgesetz ist für Wärmestrahlen ebenfalls dasselbe, wie für e Lichtstrahlen, die gebrochenen Strahlen bleiben in der Einfallsebene und r Brechungsexponent ist für alle Incidenzen derselbe, ändert sich aber bei n Strahlen verschiedener Wärmequellen, ja ist verschieden für die verschienen Strahlen einer und derselben Wärmequelle; es findet somit auch eine ispersion der Wärmestrahlen, wie diejenige der Lichtstrahlen statt.

Der Erste, welcher die Brechung der Wärmestrahlen nachwies, war elloni[1]). Die Einrichtung des Apparates zum Nachweise derselben ist im esentlichen die eben (Fig. 36) behriebene, nur wird der Spiegel $S$ irch ein Prisma ersetzt und zwar n besten durch ein solches von einsalz. Als Wärmequelle beitzte Melloni zunächst ein bis auf )0° C. erhitztes Kupferblech oder nen mit siedendem Wasser gellten Metallwürfel. Die Einrichng des Kupferbleches zeigt Fig. 38, e des Metallwürfels Fig. 39. Das upferblech Fig. 38 reicht so weit

Fig. 38.



Fig. 39.



runter, dass die Flamme vollständig gegen die Thermosäule verdeckt ist; r Würfel steht auf einem Cylinder von starkem Messingblech, welcher nur i der von der Thermosäule abgewandten Seite eine Oeffnung hat, um die irituslampe, welche das Sieden des Wassers unterhalten soll, unter den 'ürfel zu stellen. In beiden Fällen werden also die von der Flamme ausehenden Strahlen vollständig von der Thermosäule fern gehalten.

Wurde nun ein schmales Strahlenbündel auf das Prisma fallen gelassen, id dann die Schiene $OP$ mit der Thermosäule in eine Richtung gestellt, elche ungefähr mit jener übereinstimmte, in welcher Lichtstrahlen austreten ürden, welche in gleicher Richtung auf das Prisma fielen, so sah man, ıss die Magnetnadel abgelenkt wurde. Zum Beweise, dass diese Ablenkung olge war der durch das Prisma abgelenkten Strahlen und nicht etwa einer rwärmung des Prismas, brauchte man nur die brechende Kante des Prismas ı verrücken, sofort hörte die Ablenkung der Galvanometernadel auf.

Dieselbe Einrichtung des Apparates reicht hin, um die verschiedene rechbarkeit verschiedener Wärmestrahlen zu zeigen, man hat nur die Wärmeıellen zu vertauschen und die Ablenkung der Strahlen der verschiedenen ärmequellen zu bestimmen[2]). Hat man z. B. zuerst als Wärmequelle das

1) *Melloni*, Annales de chim. et de phys. T. LV. Poggend. Ann. Bd. XXXV.
2) *Melloni* a. a. O.

heisse Kupferblech benutzt, und die Ablenkung der von ihm ausgehenden Strahlen bestimmt, so findet man bei Anwendung des über der Alkoholflamme glühenden Platindrahtes eine bedeutend stärkere und bei Anwendung einer Oelflamme mit einfachem quadratischem Docht, der sogenannten Locatelli'schen Lampe (Fig. 40) eine noch stärkere Ablenkung der Wärmestrahlen. Der Brechungsexponent der dunklen von dem Kupferbleche ausgehenden Strahlen ist also am kleinsten, derjenige der von der Oelflamme ausgehenden Strahlen am grössten. Der Versuch zeigt aber zugleich, dass bei den Strahlen der Lampenflamme solche von verschiedener Brechbarkeit sind, denn man kann durch einen nicht ganz kleinen Bogen die Säule verschieben, ohne dass sie aufhört Wärmestrahlen zu erhalten.

Fig. 40.



Melloni begnügte sich damit, die Brechung der Wärmestrahlen nachgewiesen zu haben; Messungen der Brechungsexponenten führte er nicht aus. Diese Lücke füllte einige Zeit später Forbes aus, indem er die Brechungsexponenten der directen Strahlen der Locatelli'schen Lampe und derjenigen dieser Strahlen bestimmte, welche durch gewisse Körper hindurchgegangen waren. Er wandte zu dem Zwecke die in der Lehre vom Licht [2]) beschriebene Methode von Wollaston an, indem er an einem Steinsalzprisma den Winkel der totalen Reflexion der Wärmestrahlen beobachtete.

Es wurde zu dem Ende ein Steinsalzprisma, dessen stumpfer Winkel 100°, dessen spitze Winkel jeder 40° betrugen, auf der einen Ecke eines genau gearbeiteten hölzernen Rhombus aufgestellt, dessen Seiten mit Scharnieren an einander befestigt waren, so dass die Winkel, welche die Seiten mit einander bildeten, beliebig geändert werden konnten. Das Prisma war vertical und so gestellt, dass die Kante des stumpfen Winkels nach dem Innern des Rhombus gerichtet, und die Seiten des Prismas gegen die Seiten des Rhombus genau gleich geneigt waren.

Am Ende der einen sich in dieser Ecke schneidenden Seiten des Rhombus war die Wärmequelle, am Ende der andern Seite die Thermosäule angebracht. Wie man sieht, wurden nun stets die parallel der erstern Seite auf die eine Prismenseite auftreffenden Strahlen an der Basis des Primas so reflectirt, dass sie nach dem Austritte aus dem Prisma parallel der andern Seite des Rhombus sich fortpflanzten und die Thermosäule trafen. Der Winkel, welche die Seiten des Rhombus und somit die eintretenden und austretenden Strahlen

1) *Forbes,* Transact. of the Royal Society of Edinburgh Vol. XIV. Poggend. Ann. Bd. XLV.

2) Man sehe Theil II. (Optik) p. 164 ff.

mit den Einfallslothen der Prismenseiten bilden, kann einfach dadurch geändert werden, dass der Rhombus zu einem mehr oder weniger schiefen gemacht wird; der Winkel wurde bestimmt aus der Länge der Diagonale des Rhombus.

Man stellte nun den Rhombus zunächst so, dass die Strahlen parallel dem Einfallslothe in die Seitenfläche des Prismas eintraten; dieselben traten dann zum Theil aus der Basis des Primas heraus, zum Theil wurden sie dort reflectirt, gelangten zur Säule und brachten eine Ablenkung der Galvanometernadel hervor. Verkürzt man dann die Diagonale des Rhombus, so dass die eintretenden Strahlen mit dem Einfallslothe immer grössere Winkel bilden, so gelangt man bald zu einem Punkte, wo plötzlich die totale Reflexion beginnt, was sich durch einen Sprung in der Ablenkung des mit der Thermosäule verbundenen Galvanometers kund thuen muss.

Dieser Sprung kann indess nur dann ganz plötzlich eintreten, wenn die Wärmequelle nur Strahlen einer und derselben Brechbarkeit aussendet; ist das nicht der Fall, so werden die brechbareren Strahlen früher total reflectirt, als die weniger brechbaren, und man wird dann allerdings an einer Stelle eine plötzliche Vergrösserung der Ablenkung der Magnetnadel wahrnehmen; dieselbe wird dann aber bei fernerer Vergrösserung des Einfallswinkels noch weiter zunehmen, bis sämmtliche Strahlen total reflectirt sind. Je nach der Zusammensetzung des Strahlenbündels wird diese Zunahme verschieden sein. Sind nur wenige Strahlen geringerer Brechbarkeit in demselben vorhanden, so wird die Zunahme nur mehr eine geringe sein, sind dagegen viele Strahlen einer bestimmten geringern Brechbarkeit vorhanden, so wird bis zu einer gewissen Vergrösserung des Einfallswinkels die Zunahme der Ablenkung für geringe Vergrösserungen bedeutend, von da ab für gleiche Vergrösserungen des Einfallswinkels nur klein sein. Der Einfallswinkel, bei welchem die Zunahme der Ablenkungen dann plötzlich kleiner wird, entspricht dann dem Winkel der totalen Reflexion, für die hauptsächlich in dem Strahlenbündel vertretenen Strahlen.

Den zuletzt geschilderten Gang der Ablenkungen beobachtete nun Forbes fast bei allen von ihm angewandten Wärmequellen, ein Beweis, dass dieselben alle Strahlen verschiedener Brechbarkeit aussenden, dass aber bei allen eine Strahlengattung die vorherrschende ist. Verglichen mit den Lichtquellen würden wir also allen von Forbes untersuchten Wärmequellen eine bestimmte Wärmefärbung beilegen, da bei allen eine Art der Wärmestrahlen vorherrscht, wie bei den gefärbten Lichtquellen eine bestimmte Lichtart vorwiegt.

Denjenigen Brechungsexponenten, welcher sich aus dem Winkel der totalen Reflexion für die in dem von einer Wärmequelle kommenden Strahlenbündel hauptsächlich vorhandenen Strahlen ergab, bezeichnete Forbes als den Brechungsexponenten der von der betreffenden Wärmequelle ausgehenden Strahlen; so sind die folgenden Angaben zu verstehen. Es ist der Brechungsexponent:

der Strahlen der Locatelli'schen Lampe . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1,531
derselben, nachdem sie durch eine Alaunplatte gegangen . . . . . . . . 1,558
„ „ „ „ „ Fensterglasplatte gegangen . . . . . 1,547
„ „ „ „ „ schwarze Glasplatte gegangen . . . . 1,553
„ „ „ „ „ „ Glimmerplattte gegangen . 1,543
der Strahlen von glühendem Platin . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1,532
derselben, nachdem sie durch die Fensterglasplatte gegangen . . . . . . 1,548
„ „ „ „ „ schwarze Glimmerplatte gegangen . . 1,544
der Strahlen von heissem (371° C.) Messing . . . . . . . . . . . . . . . 1,528
der Lichtstrahlen mittlerer Brechbarkeit der Lampe . . . . . . . . . . 1,552

Es ergibt sich aus diesen Zahlen[1]), dass die Brechungsexponenten der untersuchten Wärmestrahlen, ausser den durch die Alaunplatte gegangenen Strahlen der Locatelli'schen Lampe, sämmtlich kleiner sind als diejenigen der mittleren Lichtstrahlen; es ergibt sich aber zugleich daraus, dass die von den Wärmequellen ausgesandten Strahlen nicht homogen waren, da der Brechungsexponent sich änderte, wenn man die Strahlen durch andere Substanzen hindurchgehen liess; ferner ergibt sich daraus, dass die angewandten Durchgangssubstanzen eine gewisse Wärmefärbung besassen. Während die von der Locatelli'schen Lampe ausgehenden Strahlen vorwiegend die Brechbarkeit 1,531 besassen, hatten die durch die Alaunplatte hindurchgegangenen Strahlen den Brechungsexponenten 1,558, die Strahlen geringerer Brechbarkeit wurden also in der Alaunplatte zurückgehalten. Die Strahlen des glühenden Platins unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung nicht wesentlich von jenen der Locatelli'schen Lampe, da sie die gleiche Brechbarkeit haben, und da in ihnen ebenfalls Strahlen von grösserer Brechbarkeit sind, welche durch Fensterglas und schwarzen Glimmer hindurchgehen. In quantitativer Beziehung kann dagegen die Zusammensetzung dieser verschiedenen Strahlenarten wesentlich verschieden sein, es kann die Strahlung der Locatelli'schen Lampe viel mehr Wärme höherer Brechbarkeit besitzen als das glühende Platin. Auf die Wärmefärbung der angewandten Durchgangssubstanzen kommen wir später noch ausführlicher zurück.

Sehr viel ausführlicher als die Brechungs- und Dispersionsverhältnisse irdischer Wärmequellen sind diejenigen unserer hauptsächlichsten Wärmequelle, der Sonnenstrahlen, untersucht worden. Schon die ältesten Untersuchungen über die Wärme des Sonnenspectrums zeigten, dass die Lichtstrahlen sämmtlich von Wärmestrahlen gleicher Brechbarkeit begleitet sind, dass aber die weniger brechbaren Theile des Spectrums mehr Wärmestrahlen oder eine stärker erwärmende Wirkung besitzen als die brechbarern Theile; die grösste Menge der Wärmestrahlen sollte von gleicher Brechbarkeit mit dem Gelb oder Orange

1) Die Zahlen sind hier so angeführt, wie sie nach Forbe's Angabe corrigirt werden müssen, nicht wie sie direkt beobachtet sind. Man sehe Poggend. Ann. Bd. XLV. p. 458.

sein[1]). Der ältere Herschel war dann der Erste, welcher nachwies, dass die Sonnenstrahlen auch von nicht leuchtenden Wärmestrahlen begleitet seien[2]). Er brachte in die Strahlen des Spectrums, nachdem er sie durch eine schmale Spalte hatte gehen lassen, um einen bestimmten Theil derselben untersuchen zu können, ein sehr kleines, empfindliches Thermometer, und fand, dass dasselbe während 10 Minuten im Roth um 3°,8 C., im Grün um 1°,8 C., im Violett um 1°,1 C. stieg. Zugleich zeigte sich aber, dass das Thermometer in dem dunklen Raume neben dem Roth ebenfalls stieg, und zwar in der Nähe der rothen Strahlen fast ebenso viel, als im Roth, während 10 Minuten um 3°,6. In 5 Centimeter Abstand vom rothen Ende des Spectrums stieg das Thermometer in derselben Zeit noch um 1°,75 C. In dem dunklen Raume jenseits des Violett, also bei den ultravioletten Strahlen zeigte sich dagegen keine Spur von Erwärmung.

Die folgenden Untersuchungen hatten vorzugsweise den Zweck zu bestimmen, an welcher Stelle des Sonnenspectrums sich das Wärmemaximum befindet, welche Brechbarkeit also die hauptsächlich erwärmenden Strahlen der Sonne haben. Wünsch[3]) und Seebeck[4]) zeigten dann, dass die Lage des Wärmemaximums im Spectrum wesentlich von der Substanz der angewandten Prismen abhängig sei, dass aber immer die Sonnenstrahlen noch von dunklen Wärmestrahlen begleitet seien.

Melloni endlich zeigte[5]), dass diese Verschiedenheit ihren Grund darin habe, dass alle die früher angewandten Substanzen eine bestimmte Wärmefärbung besässen, dass sie also ebenso wenig ein reines Wärmespectrum zu liefern im Stande seien, als gefärbte Substanzen ein reines Lichtspectrum liefern können. Es folgt das unmittelbar daraus, dass die Lage des Wärmemaximums bei einem und demselben Prisma abhängig ist von der Dicke der durchstrahlten Prismenschicht. Lässt man die Strahlen nahe der brechenden Kante durch das Prisma hindurchgehen, so liegt das Wärmemaximum immer dem rothen Ende näher, als wenn man die Strahlen nahe der Basis durch das Prisma hindurchgehen lässt.

Nur zwei Substanzen gibt es, welche die Wärmevertheilung im Spectrum immer gleich, welche also das Wärmemaximum immer an derselben Stelle erscheinen lassen, wie dick auch die durchstrahlte Schicht des Prismas ist, nämlich das Steinsalz und der Sylvin, krystallisirtes Chlorkalium. Da diese nun zugleich farblos durchsichtige Körper sind, so sind sie die einzigen, welche eine Vergleichung der Brechbarkeit der Wärmestrahlen mit derjenigen der Lichtstrahlen zulassen. Die Versuche mit Steinsalzprismen zeigten Melloni

---

1) *Gehler's* Wörterbuch II. Aufl. Bd. X. Abthlng. I. p. 155.
2) *Herschel,* Philos. Transact. for the year 1800. Gilb. Ann. Bd. VII.
3) *Wünsch,* Gehlen's Journal für Physik, Chemie etc. Bd. VI.
4) *Seebeck,* Abhandlungen der Berliner Akademie aus d. Jahre 1819.
5) *Melloni,* Annales de chim. et de phys. T. LIII. Poggend. Ann. Bd. XXXV und Bd. LXII.

nun, dass die Wärmestrahlen im Sonnenlicht über das ganze Spectrum der Lichtstrahlen verbreitet sind, dass also Wärmestrahlen, welche die gleiche Brechbarkeit als die Lichtstrahlen besitzen, vorhanden sind; zugleich aber, dass auch Wärmestrahlen viel kleinerer Brechbarkeit in den Sonnenstrahlen sich finden. Das Wärmespectrum der Sonne hat wohl die doppelte Ausdehnung von jenem der Lichtstrahlen, das Maximum der Wärmewirkung liegt in einem Abstande von dem rothen Ende des Spectrums, welcher gleich ist der Entfernung des gelben von demselben Ende des Spectrums.

Eine genauere Untersuchung über die Vertheilung der Wärme im Sonnenspectrum und über die Ausdehnung des Wärmespectrums ist später von J. Müller[1]) in Freiburg, von Franz[2]) und von Knoblauch[3]) mit Hülfe von Steinsalz- und Sylvinprismen durchgeführt worden.

Knoblauch liess ein durch einen Heliostaten reflectirtes horizontales Strahlenbündel durch zwei $93^{cm}$ von einander entfernte, $2^{mm}$ weite Schneiden hindurchgehen und entwarf mit einem Steinsalz- oder Sylvinprisma, welches $10^{cm}$ hinter dem letzten Spalt aufgestellt wurde, ein Spectrum. Durch dieses Spectrum wurde dann eine auf einer Schiene mit einer Mikrometerschraube verschiebbare Thermosäule, deren bestrahlbare Fläche eine Breite von $3^{mm}$ hatte, zunächst neben dem violetten Ende des Spectrums aufgestellt, und dann jedesmal um $3^{mm}$ verschoben. Auf diese Weise wurde das Spectrum in eine Anzahl unmittelbar an einander grenzender Zonen zerlegt, deren Wärmewirkung an dem Multiplicator der Thermosäule abgelesen wurde. So erhielt Knoblauch unter anderm folgende Werthe an einem Steinsalzprisma von 45° und an einem Sylvinprisma von 50° brechendem Winkel.

| | Sylvin-prisma | Steinsalz-prisma | Steinsalz am andern Tage |
|---|---|---|---|
| in der ersten Zone jenseits des Violett | 0,00 | 0,00 | 0,30 |
| im Violett | 0,50 | 0,30 | 0,50 |
| „ Indigo | 0,55 | 0,35 | 0,75 |
| „ Blau | 0,60 | 0,45 | 0,85 |
| „ Grün | 0,65 | 0,50 | 0,95 |
| „ Gelb und Orange | 1,00 | 1,00 | 1,20 |
| „ Roth bis zur Grenze | 2,00 | 2,00 | 1,80 |
| in der ersten Zone jenseits des Roth | 2,83 | 2,50 | 2,50 |
| „ „ zweiten „ „ „ „ | 1,75 | 1,25 | 1,75 |
| „ „ dritten „ „ „ „ | 0,50 | 0,25 | 0,50 |
| „ „ vierten „ „ „ „ | 0,00 | 0,00 | 0,25 |

1) *Müller*, Poggend. Ann. Bd. CV.
2) *Franz*, Poggend. Ann. Bd. CXV.
3) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. CXX und CXXXVI.

Es zeigt sich also übereinstimmend mit den Versuchen von Melloni, dass das Maximum der Wärmewirkung an der weniger brechbaren Seite des Rothen liegt; das Spectrum würde nach diesen Versuchen an dieser Seite noch ungefähr so weit, wie vom Rothen bis zum Blauen reichen. Die beiden letzten Columnen, welche mit demselben Prisma an verschiedenen Tagen erhaltene Zahlen enthalten, beweisen indess, dass die Ausdehnung nicht an allen Tagen dieselbe ist, ein Umstand, auf den zuerst Franz aufmerksam gemacht hat. Derselbe fand an zwei anscheinend gleich klaren Tagen, am 12. und 21. August 1861, in den verschiedenen Zonen

| | 12. August | 21. August |
|---|---|---|
| rothe Zone | 10,00 | 10,00 |
| erste dunkle Zone | 8,94 | 13,00 |
| zweite „ „ | 1,11 | 8,95 |
| dritte „ „ | 0,26 | 4,86 |
| vierte „ „ | 0,00 | 1,36 |
| fünfte „ „ | 0,00 | 0,73 |
| sechste „ „ | 0,00 | 0,07 |

Während also am 12. August das Spectrum jenseits des Roth nur etwa so weit reichte, dass der unsichtbare Theil gleich dem sichtbaren bis zum Grün war, war am 21. August die Länge des unsichtbaren Spectrums gleich der des sichtbaren. Die Verschiebung des Maximums weist darauf hin, dass am 12. August eine viel stärkere Absorption der unsichtbaren Strahlen stattfand, welche dem grössern Gehalt der Atmosphäre an Nebelbläschen zuzuschreiben ist, wie wir im nächsten §. zeigen werden. Wegen dieser Absorption kann die Vertheilung der Wärme und die Ausdehnung des Spectrums an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten sehr verschieden sein.

Der Brechungsexponent der äussersten dunklen Strahlen in Crownglas, dessen Brechungsexponent für den Streifen $B$ des Sonnenspectrums gleich 1,526, und für $H$ gleich 1,546 war, bestimmte Müller[1]) aus einem Versuche, bei dem er die Ausdehnung des Spectrums der dunklen Strahlen mit demjenigen der sichtbaren Strahlen verglich, zu 1,506, wofür indess wohl richtiger nach einer Kritik dieser Versuche von Fr. Eisenlohr[2]) zu setzen ist 1,516.

Um diese Angaben annähernd mit den gemessenen Brechungsexponenten von Forbes vergleichen zu können, dürfen wir voraussetzen, dass die totale Dispersion des Steinsalzes gleich ist derjenigen des von Müller benutzten Crownglases, denn dieser gibt an, dass der dunkle Theil des Steinsalzspectrums dieselbe Ausdehnung gehabt habe, als derjenige des Crownglases. Da nun die mittleren Strahlen im Crownglas den Brechungsexponenten 1,533 haben, im Steinsalz aber 1,557 nach Brewster, so ergibt sich für den Brechungsexponenten der äussersten dunklen Strahlen des Wärmespectrums der Sonne in Steinsalz

1) *Müller*, Poggend. Ann. Bd. CV.
2) *Fr. Eisenlohr*, Poggend. Ann. Bd. CIX. p. 240.

1,533; dieser Brechungsexponent unterscheidet sich nur wenig von demjenigen, welchen Forbes für die Strahlen des dunklen Messingbleches fand, so dass man sieht, dass in der Sonnenwärme alle jene Strahlen enthalten sind, welche auch irdischen Wärmequellen entstrahlen. Wir werden demnächst noch einen andern von Melloni dafür gelieferten Beweis kennen lernen, so dass wir in der Sonnenwärme ebenso alle vorhandenen Arten der Wärmestrahlen finden, wie wir im Sonnenlichte alle die Lichtarten vorfanden, welche wir überhaupt kennen.

Einen weitern Beweis für die Uebereinstimmung der Brechungsgesetze für die Licht- und Wärmestrahlen liefern die Sammellinsen. Der Name Brennpunkt bei denselben rührt daher, dass in ihm sich ebenso alle Wärmestrahlen treffen, wie die Lichtstrahlen; bringt man in denselben entzündliche Gegenstände, während die Sonnenstrahlen in ihm concentrirt sind, so entzünden sich diese sofort. Um auf diese Weise die Wärme irdischer Quellen zu concentriren, bedarf es Linsen von Steinsalz, da gerade die von irdischen Wärmequellen ausgehenden Wärmestrahlen das Glas nur wenig zu durchdringen vermögen. Mit Linsen von Steinsalz kann man aber nach Melloni die irdische Wärme ebenso concentriren, wie die Sonnenwärme mit Glaslinsen.

## §. 21.

**Durchgang der Wärme durch Körper.** Die Körper theilen sich in ihrem Verhalten zur strahlenden Wärme in zwei Klassen, ebenso wie in ihrem Verhalten zum Licht; die einen lassen die Wärme durch, sie sind diatherman, die andern entsprechen den undurchsichtigen Körpern, sie lassen die Wärme nicht durch, sie sind adiatherman. Wie nun aber die durchsichtigen Körper weiter zerfallen in farblos durchsichtige, und solche, welche vorwiegend eine Lichtart durchlassen, so zerfallen auch die diathermanen Körper in thermisch nicht gefärbte, wie das Steinsalz, und in thermisch gefärbte oder thermochroische Körper, welche die verschiedenen Wärmearten, von deren Existenz die im vorigen §. angeführten Versuche uns überzeugten, in verschiedenem Maasse durchlassen. Die Eigenschaft der Körper, verschiedene Wärmestrahlen in verschiedenem Maasse durchzulassen, bezeichnet man als Thermochrose oder als Diathermansie.

Die genauere Untersuchung der Diathermanität überhaupt und der Diathermansie insbesondere hat für uns ein doppeltes Interesse; zunächst lehrt uns dieselbe, wenn wir Strahlenbündel von bekannter Beschaffenheit in die Körper eintreten lassen, die thermische Färbung der Körper kennen; haben wir diese aber kennen gelernt, so dient gerade diese Untersuchung uns dazu, die Beschaffenheit der Wärmestrahlen verschiedener Quellen zu zeigen, welche zu bestimmen wir kein anderes so bequemes und selbst so genaues Mittel haben. In dieser Beziehung sind nämlich die Untersuchungen über Wärmestrahlung um vieles schwieriger als diejenigen über das Licht, da unser Gefühl einerseits uns nicht, wie das Auge die verschiedenen Farben, die verschiedenen Wärmen

erkennen lässt, und da wir andererseits die Richtung einer Wärmestrahlung nicht mit derselben Genauigkeit zu bestimmen vermögen, also die Brechung und Dispersion derselben nicht so genau untersuchen können, wie diejenige der Lichtstrahlen. Wir wenden uns daher zunächst zu den Untersuchungen über den unmittelbaren Durchgang bestimmter Strahlenbündel durch verschiedene Substanzen. Die ausführlichsten Versuche darüber sind diejenigen von Masson und Jamin [1].

Dieselben wandten zu ihren Versuchen die Wärme der Sonnenstrahlen an. Ein schmales Bündel Sonnenstrahlen wurde durch ein Steinsalzprisma, wie bei den Versuchen über das Lichtspectrum, in ein Spectrum auseinandergelegt, und die Wärmewirkung der einzelnen Strahlen durch eine Thermosäule untersucht, welche so schmal war, dass nur Strahlen von nahezu gleicher Brechbarkeit dieselbe trafen. Das Wärmespectrum war, wie wir schon vorhin bemerkten, an der rothen Seite noch nahezu ebenso ausgedehnt, wie das Lichtspectrum selbst lang war. Um die dunklen Wärmestrahlen näher charakterisiren und bestimmt bezeichnen zu können, theilten sie den dunklen Theil des Spectrums in 7 gleiche Theile, und bezeichneten die in jedem vorhandenen Wärmestrahlen von dem am wenigsten brechbaren Theile angefangen mit $O_1$, $O_2$, $O_3$, ..... $O_7$.

In gleicher Weise theilten sie die in dem Lichtspectrum vorhandenen Wärmestrahlen in 7 Gruppen $L_1$, $L_2$ ..... $L_7$ angefangen vom Roth, welche charakterisirt waren durch die 7 Hauptfarben des Lichtspectrums. Diese Wärmearten wurden dann auch als rothe, gelbe etc. Wärme bezeichnet. Die Gesammtwärme der Sonnenstrahlen $S$ ist dann

$$S = (O_1 + O_2 + \ldots\ldots O_7) + (L_1 + L_2 + L_3 + \ldots\ldots L_7).$$

Es wurde nun stets mit der Thermosäule zunächst die Intensität der direkten Strahlung einer jener 14 Strahlengruppen bestimmt, und dann in das betreffende Strahlenbündel eine Platte der Substanz, deren Diathermanität untersucht werden sollte, hineingestellt, und die Ablenkung der Galvanometernadel neuerdings beobachtet. Bezeichnet man die Intensität der direkten Strahlung, gemessen durch die Ablenkung der Galvanometernadel mit $i$, die Intensität der Strahlen, nachdem sie durch die betreffende Platte hindurchgegangen waren, mit $i'$, so ist der Quotient $\frac{i'}{i}$ das Maass für die durchgelassene Wärme, also das Maass für die Fähigkeit des Körpers, die betreffende Wärmemenge durchzulassen.

Masson und Jamin begannen damit, den Durchgang der in den leuchtenden Theilen des Spectrums vorhandenen Wärmestrahlen durch durchsichtige farblose Körper zu untersuchen. Folgende kleine Tabelle enthält die Resultate ihrer Versuche mit Steinsalz, Glas und Alaun. Die Platten, durch welche die Wärmestrahlen hindurchgegangen waren, hatten alle drei eine Dicke von $8^{mm}$.

1) *Masson* und *Jamin*, Comptes Rendus T. XXXI. *Jamin*, Cours de physique de l'école polytechnique T. II.

| Bezeichnung der eintretenden Wärme | Menge der hindurchgegangenen Wärme | | |
|---|---|---|---|
| | Steinsalz | Glas | Alaun |
| Grün $L_4$ . . . . . . . . . . . . | 0,92 | 0,91 | 0,92 |
| Gelb $L_2$ . . . . . . . . . . . . | 0,92 | 0,93 | 0,94 |
| Grenze des Roth $L_1$ . . . . . . | 0,93 | 0,85 | 0,84 |

Gleiches zeigten Versuche mit Wasser, auch dabei zeigte sich ausser an der Grenze des Rothen

$$\frac{i'}{i} = 0,92;$$

dieselben zeigten aber weiter, dass die Dicke der durchstrahlten Schicht innerhalb der Grenzen des Versuches auf den Werth des Quotienten ohne Einfluss ist. Masson und Jamin wandten, um dieses zu zeigen, zwei Glasrinnen an, deren Wände aus planparallelen Platten bestanden, und von denen die eine 10, die andere 50$^{cm}$ lang war. Dieselben wurden nach einander entweder mit Wasser oder verschiedenen farblosen Salzlösungen gefüllt, und es zeigte sich stets, dass die durchgelassene Wärmemenge 0,92 der eintretenden betrug.

Daraus folgt zugleich, dass der Bruchtheil der Wärmemenge, welcher durch die Substanzen nicht hindurchtrat, hauptsächlich durch die Reflexionen an der Eintritts- und Austrittsfläche verschwunden ist, und dass nur eine verschwindende Menge absorbirt wurde, da sonst bei einer Vergrösserung der durchstrahlten Schicht auf das Fünffache ihrer Dicke eine merkliche Abnahme der hindurchgetretenen Wärme sich hätte zeigen müssen. Es ergibt sich somit, dass die Wärmestrahlen, welche mit den Lichtstrahlen gleiche Brechbarkeit besitzen, ebenso wie die Lichtstrahlen, ohne absorbirt zu werden, durch die durchsichtigen Substanzen hindurchgehen.

Zur Untersuchung, ob sich das gleiche Verhalten der Licht- und Wärmestrahlen auch bei gefärbten durchsichtigen und bei undurchsichtigen Körpern zeige, stellten Masson und Jamin dieselben Versuche an mit gefärbten und geschwärzten Substanzen. Platten von Glas oder Steinsalz, welche bis zur völligen Undurchsichtigkeit mit Russ überzogen waren, löschten ebenso alle Wärmestrahlen aus, welche in dem leuchtenden Theile des Spectrums vorhanden sind. Ein mit Kupferoxyd tief roth gefärbtes Glas, welches fast nur homogen rothes Licht durchlässt, lässt ebenso nur die in dem rothen Theile des Spectrum vorhandene Wärme durch, keine gelbe, keine grüne. Das zeigte sich ganz allgemein, nur durchsichtige Körper lassen leuchtende Wärme durch, und auch nur solche, welche mit dem durchgelassenen Lichte gleiche Brechbarkeit hat.

Um die völlige Uebereinstimmung zwischen dem Lichte und der im leuchtenden Theile des Spectrum enthaltenen Wärme zu zeigen, suchten Masson und Jamin die durchgelassenen Licht- und Wärmemengen numerisch zu vergleichen. Sie wandten zu dem Ende drei verschiedene Gläser an: ein grünes,

ein blaues, ein violettes; das erste der Gläser löschte vollständig das Roth, das zweite vollständig Orange und Grün aus, alle übrigen Farben gingen mehr oder weniger geschwächt hindurch; das dritte Glas liess nur Roth und Violett, keine andere Farbe durch. Es wurde nun mit dem Thermomultiplicator zugleich der Quotient $\frac{i'}{i}$ für alle durch das Glas hindurchtretenden leuchtenden Wärmen und durch ein photometrisches Verfahren, welches nicht näher angegeben ist, die Intensität des hindurchgetretenen Lichtes im Verhältniss zu derjenigen des einfallenden bestimmt. Die Resultate dieser Messungen sind in folgender Tabelle enthalten.

| Substanzen | Bezeichnung der untersuchten Licht- und Wärmestrahlen | Menge der durchgelassenen Wärmestrahlen | Menge der durchgelassenen Lichtstrahlen |
|---|---|---|---|
| Grünes Glas | Roth | 0,000 | 0,000 |
| | Orange | 0,040 | 0,044 |
| | Gelb | 0,093 | 0,080 |
| | Grün | 0,209 | 0,217 |
| Blaues Glas | Roth | 0,375 | 0,390 |
| | Orange | 0,000 | 0,000 |
| | Gelb | 0,0012 | 0,008 |
| | Grün | 0,002 | 0,004 |
| | Blau | 0,131 | 0,132 |
| | Violett | 0,461 | 0,455 |
| Violettes Glas | Roth | 0,032 | 0,025 |
| | Grün | 0,000 | 0,000 |
| | Violett | 0,046 | 0,045 |

Wie man sieht, sind die Verhältnisszahlen für die durchgelassenen Licht- und Wärmestrahlen bis auf die unvermeidlichen Ungenauigkeiten der Beobachtung einander gleich; es ergibt sich somit, dass die mit den leuchtenden Strahlen verbundenen Wärmestrahlen von den verschiedenen Körpern ebenso zurückgehalten oder durchgelassen werden, als die Lichtstrahlen selbst. Man kann aus einem Bündel Sonnenstrahlen nicht Lichtstrahlen einer bestimmten Brechbarkeit fortnehmen, ohne die entsprechenden Wärmestrahlen ebenfalls mit fortzunehmen.

Zu denselben Resultaten kam R. Franz[1]) bei der Untersuchung der Diathermansie farbiger Lösungen; er fand, dass die Wärme, welche mit der Lösung gleiche Farbe hatte, beim Durchgange durch die Lösung stets am wenigsten geschwächt wurde, so die blaue Wärme in blauen Kupferlösungen etc.

1) *R. Franz*, Poggend. Ann. Bd. CI.

Wenn man sonach aus der Durchsichtigkeit eines Körpers auf die Diathermanität desselben für die mit den leuchtenden Strahlen verbundenen Wärmestrahlen schliessen kann, so kann man das jedoch keinesweges für die dunklen Wärmestrahlen, welche in den Sonnenstrahlen das Licht begleiten. Masson und Jamin fanden im Gegentheil, dass die durchsichtigsten Substanzen häufig ganz undurchgängig sind für die dunklen Wärmestrahlen.

Als sie die vorhin erwähnten drei Platten, Steinsalz, Glas, Alaun, deren Dicke 8mm betrug, nach und nach in die verschiedenen dunklen Strahlengruppen $O_7$ bis $O_1$ brachten, fanden sie folgende durchgelassene Wärmemengen:

| Bezeichnung der Wärmestrahlen | Menge der durchgelassenen Wärme von | | |
|---|---|---|---|
| | Steinsalz | Glas | Alaun |
| Grenze des Roth $L_1$ . . . | 0,93 | 0,85 | 0,84 |
| Dunkle Gruppe $O_7$ . . . . | 0,92 | 0,88 | 0,412 |
| „ „ $O_5$ . . . . | 0,92 | 0,54 | 0,29 |
| „ „ $O_4$ . . . . | 0,91 | 0,22 | 0,00 |
| „ „ $O_2$ . . . . | 0,90 | 0,00 | 0,00 |

Während demnach die drei Substanzen gegen die leuchtende Wärme sich ganz und gar gleich verhielten, alle drei vollkommen diatherman oder athermochroisch sind, verhalten sie sich sehr verschieden gegen die dunklen Strahlen. Das Steinsalz ist auch nach diesen Versuchen, wie es schon Melloni angab, fast vollkommen diatherman oder athermochroisch auch gegen die dunklen Strahlen zu nennen. Das Glas, welches ebenso-durchsichtig ist als Steinsalz, hält die Strahlen sofort merklich zurück, wie sie aufhören zu leuchten, und um so mehr, je geringer ihre Brechbarkeit wird. Gleiches gilt für den Alaun, der sich von dem Glase nur dadurch unterscheidet, dass die Absorption der Strahlen früher eintritt und sehr viel rascher wächst.

Alle von Masson und Jamin untersuchten durchsichtigen Substanzen zeigten ein ganz ähnliches Verhalten, sie sind alle thermochroisch in Bezug auf die dunklen Strahlen, sie absorbiren dieselben, oder lassen sie hindurch in sehr verschiedenem Maasse. Diejenigen, welche von diesen Substanzen nicht hindurchgelassen werden, sind die Strahlen der geringern Brechbarkeit als das Roth; einige halten nur die äussersten dunklen Strahlen zurück, andere fast alle dunklen Strahlen. Man kann die von Masson und Jamin untersuchten Körper in folgende Reihe ordnen, je nach der Menge von dunklen Strahlen, welche sie zurückhalten. Das Steinsalz hält fast gar keine, das Eis fast alle dunklen Strahlen zurück:

Steinsalz,
Flussspath,

Isländischer Doppelspath,
Glas,
Bergkrystall,
Alaun,
Eis.

Masson und Jamin untersuchten ebenfalls den Einfluss der Dicke einer Platte auf die Transmission der Wärme. Derselbe wird sich natürlich nur dann durch ein einfaches Gesetz darstellen lassen, wenn man die Transmission einer einzigen Wärmeart betrachtet; dann aber lässt sich nach der innigen Analogie zwischen Licht und Wärme schon das Gesetz der Transmission voraussehen. Wie wir in der Lehre vom Licht sahen[1]), absorbiren Schichten gleicher Dicke immer denselben Bruchtheil des sie treffenden Lichtes. Wird nun in der Schicht eines Körpers von der Dicke eines Millimeter die Intensität $J$ des eintretenden Lichtes auf $J.a$ geschwächt, worin $a$ ein Bruch ist, so wird es in einer Schicht von der Dicke $d^{mm}$ auf $J\,.\,a^d$ geschwächt. Wir bezeichneten damals $a$ als den Schwächungscoefficienten des Lichtes, und sahen, dass er abhängig ist von der Natur der Substanz, durch welche das Licht hindurchgeht, und von der Farbe des Lichtes. Wenn demnach auf einen Körper von der Dicke $d$ Licht fällt, welches aus den verschieden gefärbten Mengen $M_1, M_2, \ldots. M_n$ besteht, so besteht das austretende Licht aus der Summe

$$M_1\, a_1^d + M_2\, a_2^d + M_3\, a_3^d + \cdots\cdots M_n\, a_n^d.$$

Dass nun in der That dasselbe Gesetz der Transmission für die strahlende Wärme besteht, haben Masson und Jamin durch folgenden Versuch nachgewiesen. Sie nahmen eine gelbe Glasplatte, deren Dicke $d$ ungefähr $1^{mm}$ betrug, schnitten dieselbe in mehrere Stücke und liessen die gelben Strahlen des Spectrums $L_3$ durch 1, 2 oder 3 dieser Gläser hindurchgehen, und maassen jedesmal die Intensität der austretenden Wärmestrahlen. Beim Durchtritt durch eine Platte wurde das Strahlenbündel geschwächt durch die Reflexion der Wärme an der vordern und hintern Fläche der Platte und durch die Absorption im Innern derselben. Bezeichnen wir den Reflexionscoefficienten mit $r$, den Schwächungscoefficienten mit $a$, so wurde nach dem Durchtritt durch diese Platte die Intensität des Bündels $J\,.\,r^2\,.\,a^d$. Fiel dieses Wärmebündel dann auf die zweite und dritte Platte, so musste es wieder gerade so geschwächt werden, nach der Durchstrahlung der zweiten Platte musste daher seine Intensität sein $J\,.\,r^4\,.\,a^{2d}$, und nach der Durchstrahluug durch die dritte Platte $J\,.\,r^6\,.\,a^{3d}$. Zur Bestimmung des Reflexionscoefficienten $r$ liessen sie dasselbe gelbe Strahlenbündel durch 1, 2 oder 3 Platten farblos weissen Glases gehen. Der Effect der Reflexion musste dann derselbe sein, und da die Absorption der gelben Strahlen dort fast gleich 0 ist, $a$ also gleich 1 gesetzt werden kann, so wurde die Intensität der aus den Glasplatten aus-

---

1) Man sehe Theil II, Optik, p. 225 ff.

tretenden Wärme $Jr^2$, $Jr^4$, $Jr^6$. Durch Division der aus den gelben Gläsern austretenden Intensitäten mit den aus den weissen austretenden erhielt man dann die Coefficienten $a^d$, $a^{2d}$, $a^{3d}$; zog man dann aus dem zweiten dieser Coefficienten die Quadratwurzel, aus dem dritten die Cubikwurzel, so musste man stets denselben Werth für $a^d$ finden. Dass dieses der Fall, zeigen folgende Zahlen:

| Anzahl der durchstrahlten Platten | Nicht zurückgehaltene Wärme | $a^d$ |
|---|---|---|
| 1 | $a^d = 0{,}497$ | 0,497 |
| 2 | $a^{2d} = 0{,}2097$ | 0,458 |
| 3 | $a^{3d} = 0{,}0940$ | 0,455. |

Das Kleinerwerden des Coefficienten $a^d$ bei mehreren Platten erklärt sich zur Genüge daraus, dass für weisses Glas $a$ vollständig gleich 1 gesetzt wurde; wie wir aber wissen, ist das für Licht nicht strenge der Fall, deshalb ist es nach dem Vorigen auch für Wärme nicht vollständig richtig.

Wenn demnach aus irgend einer Wärmequelle auf eine Platte eines diathermanen Körpers ein Bündel Wärmestrahlen von der Intensität $J$ und der Zusammensetzung

$$J = O_1 + O_2 + \ldots . O_7 + L_1 + L_2 + \ldots . L_7$$

fällt, wo die einzelnen $O$ und die einzelnen $L$ je nach der Natur der Wärmequelle sehr verschiedene Werthe haben können, so wird die Intensität $J'$ des aus der Platte austretenden Wärmebündels sein

$$J' = O_1 b_1^d + O_2 b_2^d + \ldots . O_7 b_7^d + L_1 a_1^d + L_2 a_2^d + \ldots . L_7 a_7^d,$$

worin $d$ die Dicke der angewandten Platte, und $b_1$, $b_2$ .. die Schwächungscoefficienten der dunklen, $a_1$, $a_2$ .. diejenigen der leuchtenden Strahlen bedeuten. Das Verhältniss der beiden Intensitäten, welches bei den Versuchen gewöhnlich angegeben zu werden pflegt, ist dann:

$$\frac{J'}{J} = \frac{O_1 b_1^d + O_2 b_2^d + \ldots . O_7 b_7^d + L_1 a_1^d + L_2 a_2^d + \ldots . L_7 a_7^d}{O_1 + O_2 + \ldots . O_7 + L_1 + L_2 + \ldots . L_7}.$$

Da nun die verschiedenen Wärmequellen entströmenden Strahlen immer eine andere Zusammensetzung haben werden, so wird bei ein und derselben Substanz der Werth dieses Quotienten für die verschiedenen Wärmequellen ein verschiedener sein müssen. Wir werden z. B. sicher sein können, dass für leuchtende Wärmequellen bei durchsichtigen Substanzen der Werth desselben grösser sein wird als bei dunklen Wärmequellen. Bei einer und derselben Wärmequelle wird dieser Quotient einen andern Werth haben, wenn wir die Strahlen durch andere Substanzen gehen lassen, da die Coefficienten $b$ und $a$ sich mit der Natur der Substanzen ändern, er wird ferner einen verschiedenen Werth haben mit der Dicke der durchstrahlten Schicht. Schliesslich ergibt sich, dass die Zusammensetzung eines Strahlenbündels sich ändert, wenn es durch einen Körper hindurchgegangen ist. Die Transmissionsverhältnisse eines solchen Bündels werden daher ganz andere sein, als diejenigen des ur-

sprünglichen Bündels. Es muss z. B. für ein solches Bündel jener Coefficient viel näher gleich der Einheit sein, wenn es eine Platte derselben Substanz noch einmal durchdringt, wie er bei dem ursprünglichen Wärmebündel war, als es zum ersten Male durch eine ebensolche Platte ging; dagegen muss der Quotient sehr klein sein, wenn ein Bündel durch eine Platte hindurchging und dann durch eine Platte einer andern Substanz hindurchgeht.

Alle diese Folgerungen sind in den ausgedehnten Untersuchungen Melloni's[1]) und Knoblauch's[2]), welche den Durchgang der Strahlen der verschiedensten Wärmequellen durch die verschiedensten Substanzen untersuchten, bestätigt. Ja die Resultate der Untersuchungen dieser Physiker können nur mit Hülfe der soeben abgeleiteten Sätze verstanden werden.

Melloni wandte zu seinen Versuchen hauptsächlich vier verschiedene Wärmequellen an, die Flamme einer Oellampe, entweder eine Argand'sche Lampe mit doppeltem Luftzuge, oder eine Locatelli'sche Fig. 40, oder einen über einer Spiritusflamme glühenden Platindraht Fig. 35, oder ein dunkel erhitztes Kupferblech Fig. 38, oder einen Leslie'schen Würfel, einen mit siedendem Wasser gefüllten hohlen Metallwürfel. Die Anordnung der Apparate war ganz die Fig. 34 dargestellte. Die auf ihre Diathermanität zu untersuchenden Substanzen wurden auf das Tischchen der Messingsäule $C$ gesetzt. Die Beobachtungen wurden folgendermassen angestellt. Zunächst wurde die direkte Strahlung der Wärmequelle beobachtet, und dann ohne an der Stellung der Wärmequelle oder der Säule etwas zu ändern, die Intensität der die Säule treffenden Strahlen nach Zwischensetzung der zu untersuchenden Substanz bestimmt. Um sich von der Constanz der Wärmequelle zu überzeugen, beobachtete Melloni dann nochmals nach Fortnahme der diathermanen Substanz die Intensität der direkten Strahlung. Fand sich dann ein kleiner Unterschied in den Intensitäten, so wurde das arithmetische Mittel aus der ersten und letzten Beobachtung als die Intensität der direkten Strahlung zur Zeit des Versuches über die Diathermanität der Platte genommen. Zur Controle wurde dann nochmals mit der Platte und wieder ohne dieselbe beobachtet. Es mussten dann die Quotienten $\frac{J'}{J}$ bei der Combination des ersten und dritten mit dem zweiten, des zweiten und vierten mit dem dritten, des dritten und fünften mit dem vierten Versuche immer denselben Werth liefern.

Folgende Tabelle enthält eine Anzahl der Versuche Melloni's; die Intensität der direkten Strahlung ist immer gleich 100 gesetzt. Im übrigen ist die Tabelle wohl ohne weiteres verständlich. Die untersuchten Platten der verschiedenen Körper hatten eine Dicke von 2,6 Millimeter.

---

1) *Melloni,* Poggend. Ann. Bd. XXIV, XXVII, XXVIII, XXXV, ferner in *Biot's* Bericht über Melloni's Arbeiten. Poggend. Ann. Bd. XXXVIII u. XXXIX.

2) *Knoblauch,* Poggend. Ann. Bd. LXX.

| Namen der untersuchten Substanzen | Hindurchgelassene Wärmemenge von | | | |
|---|---|---|---|---|
| | der Locatelli'schen Lampe | dem glühenden Platin | dem auf 390° erhitzten Kupfer | dem Leslie'sch Würfel 100° |
| Steinsalz, klar . . . . . | 92 | 92 | 92 | 92 |
| Flussspath . . . . . . . . | 78 | 69 | 42 | 33 |
| Beryll, klar, grünl. . . | 54 | 23 | 13 | 0 |
| Flussspath, grünl. . . . | 46 | 38 | 24 | 20 |
| Kalkspath, farblos . . . | 39 | 28 | 6 | 0 |
| Spiegelglas . . . . . . . | 39 | 24 | 6 | 0 |
| Bergkrystall . . . . . . . | 38 | 28 | 6 | 0 |
| Rauchtopas, braun . . . | 37 | 28 | 6 | 0 |
| Saures, chromsaures Kali orange . . . . . . . . | 34 | 28 | 15 | 0 |
| Topas, farblos, klar . . | 33 | 24 | 4 | 0 |
| Weissbleierz. . . . . . . | 32 | 23 | 4 | 0 |
| Schwerspath . . . . . . . | 24 | 18 | 3 | 0 |
| Achat, durchscheinend . | 23 | 11 | 2 | 0 |
| Adular, klar . . . . . . | 23 | 19 | 6 | 0 |
| Amethyst, viol., klar . . | 21 | 9 | 2 | 0 |
| Künstl. Bernstein, klar . | 21 | 5 | 0 | 0 |
| Achat, durchschein., gelb | 19 | 12 | 2 | 0 |
| Turmalin, klar, grün . . | 18 | 16 | 3 | 0 |
| Ochsenhorn . . . . . . . | 18 | 4 | 0 | 0 |
| Gyps, klar, farbl. . . . | 14 | 5 | 0 | 0 |
| Citronensäure, klar . . . | 11 | 2 | 0 | 0 |
| Alaun, klar, farbl. . . . | 9 | 2 | 0 | 0 |
| Leim, gelbbraun . . . . | 9 | 2 | 0 | 0 |
| Perlmutter, weiss . . . . | 9 | 0 | 0 | 0 |
| Zucker, klar, farbl. . . | 8 | 0 | 0 | 0 |
| Eis, sehr rein . . . . . . | 6 | 0 | 0 | 0 |

Die beiden ersten Folgerungen, welche wir vorhin aus der Entwicklu des Transmissionsgesetzes nach den Versuchen von Jamin und Masson zog finden in dieser Tabelle ihre vällste Bestätigung, sie zeigt, dass die Zusamm setzung der verschiedenen Wärmequellen entströmenden Strahlen sehr v schieden ist. Während durch sämmtliche untersuchte Platten die Wär welche der Locatelli'schen Lampe entströmt, hindurchgeht, lassen einige sch diejenige des glühenden Platin nicht hindurch, und sehr viele halten diejen der dunklen Wärmequellen vollständig auf. Es kann das nach dem Vori indess nicht überraschen, da die Wärme dunkler Quellen nur aus dunk Strahlen besteht, dieselbe sich also zu derjenigen der leuchtenden Quel verhält, wie ein mehr homogenes Lichtbündel zu einem aus mehreren Far zusammengesetzten.

Aus dem Verhalten des Alaun und des Eises gegen die verschiedenen Wärmequellen kann man noch weitere Schlüsse auf die Zusammensetzung der Strahlung der verschiedenen Wärmequellen machen. Beide Körper halten fast sämmtliche dunkle Wärmestrahlen zurück, lassen die leuchtenden Strahlen indessen ungeschwächt hindurch. Demgemäss ist auch die Intensität der von dem dunkel erhitzten Kupferblech und von dem Leslie'schen Würfel durchgelassenen Wärme gleich 0. Von dem glühenden Platin lässt das Eis gar nichts, der Alaun 0,02 der eintretenden Wärme durch; daraus folgt, dass die Intensität der leuchtenden, vom glühenden Platin ausgehenden Wärmestrahlen äusserst klein ist, dass auch dieses vorwiegend dunkle Wärmestrahlen aussendet. Gleiches gilt von der Flamme der Locatelli'schen Lampe; obwohl diese sehr hell leuchtet, so ist doch die Intensität der leuchtenden Strahlen nur ein sehr geringer Bruchtheil der gesammten Intensität des von der Flamme ausgehenden Strahlenbündels, sie kann nicht einmal 0,06 betragen, da das Eis die leuchtenden Strahlen vollständig, von den dunklen noch einige zum Theil durchlässt.

Wie gering überhaupt selbst bei den intensivst leuchtenden Lichtquellen die Menge der leuchtenden Strahlen gegenüber den dunklen Strahlen ist, ergibt sich auch aus neuern Versuchen von Tyndall[1]). Wie derselbe gefunden hat, lässt eine vollkommen undurchsichtige Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff die dunklen Wärmestrahlen fast vollständig durch, während der reine wasserklare Schwefelkohlenstoff auch die hellen leuchtenden Strahlen ohne Schwächung hindurchlässt. Indem er nun die Strahlen einer Lichtquelle einmal durch eine Schicht von Schwefelkohlenstoff und dann durch eine gleich dicke Schicht der Jodlösung hindurchgehen liess, erhielt Tyndall in der Differenz der hindurchgegangenen Strahlen die Menge der leuchtenden Strahlen. Die Flüssigkeiten wurden bei diesen Versuchen, um nicht durch die Diathermansie der Gefässwände Störungen hervorzubringen, in Gefässen von Steinsalz benutzt. Bei Anwendung einer weissglühenden Platinspirale fand Tyndall folgende Ablenkungen beim Durchgange durch

| Jodlösung | Schwefelkohlenstoff |
|---|---|
| 73°,0 | 73°,9 |
| 72°,9 | 73°,8 |

Das Verhältniss der durch diese Zahlen angegebenen Strahlenmengen ist 23 : 24, so dass von der gesammten, von weissglühendem Platin ausgehenden Strahlenmenge nur etwa 0,046 leuchtend ist.

Für die Strahlen des elektrischen Lichtbogens erhielt Tyndall folgende Werthe:

| Jodlösung | Schwefelkohlenstoff |
|---|---|
| 70°,0 | 72°,0 |
| 75°,0 | 76°,5 |
| 76°,5 | 77°,5. |

1) *Tyndall*, Poggend. Ann. Bd. CXXIV.

Die hierdurch angegebenen Strahlenmengen verhalten sich wie 9 : 10, so dass also in den von der intensivsten irdischen Lichtquelle ausgesandten Strahlen nur 0,1 leuchtend sind.

Folgende kleine Tabelle stellt die von Tyndall in ähnlicher Weise bestimmten Mengen der leuchtenden und dunklen Strahlen für eine Anzahl Licht- und Wärmequellen zusammen.

| Quelle | leuchtende | dunkle |
|---|---|---|
| | Strahlen | |
| Dunkle Platinspirale | 0 | 100 |
| Russ bei $100^0$ | 0 | 100 |
| Rothglühende Spirale | 0 | 100 |
| Wasserstoffflamme | 0 | 100 |
| Oelflamme | 3 | 97 |
| Leuchtgasflamme | 4 | 96 |
| Weissglühende Spirale | 4,6 | 95,4 |
| Elektrisches Licht | 10,0 | 90,0. |

Es ergibt sich also aus diesen Zahlen direkt, dass die von der rothglühenden Spirale ausgehende Menge von leuchtenden Strahlen noch unmessbar klein ist, erst die hellleuchtende Oelflamme gibt eine messbare Wärmewirkung der leuchtenden Strahlen.

Wie wir vorhin sahen, sind ausser dem Steinsalz die durchsichtigen Körper gegen die dunkle Wärme sehr thermochroisch, und nach den Versuchen von Masson und Jamin nimmt der Flussspath hauptsächlich die äussersten dunklen Strahlen $O_1$ und $O_2$ fort, der Doppelspath erstreckt die Absorption bis auf $O_3$ und $O_4$, das Glas bis $O_5$, der Bergkrystall bis auf $O_6$. Daraus folgt in Bezug auf die Zusammensetzung der Strahlenbündel dieser vier Wärmequellen, dass der auf $100^0$ erhitzte Metallwürfel nur Strahlen aussendet, deren Brechbarkeit kleiner ist als $O_4$, das erhitzte Kupferblech sendet schon Strahlen bis zur Brechbarkeit des Bündels $O_6$, und erst die leuchtenden Wärmequellen senden ausser denen geringerer Brechbarkeit, welche an Intensität zunehmen, auch Strahlen grösserer Brechbarkeit aus. Da nun die Temperaturen dieser vier Wärmequellen von der letzten bis zur ersten zunehmen, so würde daraus folgen, dass Wärmequellen niedriger Temperatur nur Strahlen der geringsten Brechbarkeit aussenden, dass mit der Zunahme der Temperatur zunächst die Intensität dieser zunimmt, dass aber zugleich Strahlen grösserer Brechbarkeit zu diesen hinzukommen, und zwar von um so grösserer Brechbarkeit, je höher die Temperatur steigt. Erst bei einer gewissen höhern Temperatur, derjenigen der Rothglühhitze, treten leuchtende Strahlen, und zwar zunächst wieder der kleinsten Brechbarkeit auf, steigt die Temperatur bis zur Weissglühhitze, so finden sich sämmtliche Strahlen des Spectrums in den von dem erhitzten Körper ausgesandten Strahlen.

Da nun nach den Versuchen von Masson und Jamin die farblos durchsichtigen Körper die leuchtenden Wärmestrahlen ungeschwächt durchlassen,

die dunklen Strahlen aber mehr oder weniger absorbiren, so wird man vielleicht daraus schliessen, dass diese Körper einen um so grössern Bruchtheil der sie treffenden Wärme durchlassen müssen, je höher die Temperatur der Wärmequelle ist. Ein solcher Schluss würde jedoch voreilig sein, da man die Temperaturen nicht kennt, bei welchen die erwärmten Körper die verschiedenen Wärmearten auszusenden beginnen, und nicht weiss, in welcher Weise die Intensitäten der ausgesandten dunklen Wärmestrahlen wachsen. Wir werden auf diese Frage bei Behandlung der Emission der Wärme zurückkommen; hier sei nur erwähnt, dass nach den Versuchen von Knoblauch [1]) die durchgelassene Wärmemenge keineswegs in unmittelbar erkennbarer Weise mit der Temperatur der Wärmequelle wächst. So fand Knoblauch, dass die durch Platten von Alaun, weissem Glimmer, Gyps, Kalkspath und weissem Glase hindurchgehende von einem Leslie'schen Würfel, dessen Temperatur von $20^0 - 100^0$ variirte, ausstrahlende Wärmemenge unabhängig war von der Temperatur des Würfels; sie betrug immer für Alaun 0,1, weissen Glimmer 0,5, Gyps 0,25, Kalkspath 0,2, und für weisses Glas 0,3 der die Platten treffenden Wärme. Dasselbe zeigte sich bei Untersuchung eines dunkel erhitzten Eisens. Dagegen fand Knoblauch, dass die durchgelassene Wärmemenge sofort zunahm, wie die Wärmequelle leuchtend wurde, und um so grösser war, je heller sie leuchtete, selbst wenn die Temperatur der heller leuchtenden Quelle niedriger war als die der dunklern. So ging von glühendem Platin durch die oben erwähnten Substanzen mehr als von einer Alkoholflamme, von einer Argand'schen Lampe mehr als von einer Wasserstoffflamme. Nur eine merkwürdige Ausnahme zeigte sich, als Knoblauch den Durchgang der von verschieden glühendem Platin ausgehenden Wärme durch die erwähnten Stoffe untersuchte. Wird Platindraht erhitzt, so wird er zuerst roth, dann gelb, dann weissglühend. Es zeigte sich nun, dass Alaun und Gyps von dem gelbglühenden Platin weniger Wärme durchliessen als selbst von dunkel erhitztem Platin, eine Beobachtung, welche sich allerdings kaum mit denen von Jamin und Masson, sowie mit denen von Melloni, nach welchen Alaun für dunkle Wärme fast atherman ist, vereinigen lässt.

Jene von Melloni beobachteten Zahlen zeigen nun ebenso, dass für ein und dieselbe Wärmemenge das Verhältniss der hindurchgehenden Wärmemenge zur eintretenden sich wesentlich mit der Natur der diathermanen Substanz ändert. Für alle Wärmequellen ist das Steinsalz der diathermanste Körper, und die Thatsache, dass stets 0,92 der auffallenden Wärme durch dasselbe hindurchgeht, lässt erkennen, dass bei ihm nur in Folge der Reflexionen an der Eintritts- und Austrittsfläche ein Theil der auftreffenden Wärme verloren geht, dass also das Steinsalz bei den dem Versuche unterworfenen Dicken vollkommen diatherman ist. Versuche von Melloni [2]) sprechen dafür,

1) *Knoblauch* a. a. O.
2) *Melloni* in Biot's Bericht Poggend. Ann. Bd. XXXVIII.

dass das Steinsalz auch noch für Wärmequellen von sehr viel niedrigerer Temperatur vollkommen diatherman ist, er fand, dass von den Strahlen, welche ein Leslie'scher Würfel bei 96°, 64°, 50°, oder welche schmelzendes Eis oder ein auf — 18° erkältetes Metallgefäss aussandte, stets 0,92 Theile die Steinsalzplatte durchsetzten.

Dieses Verhalten des Steinsalzes ist, nachdem es mehrfach u. a. von De la Provostaye und Desains[1]) und von ihm selbst[2]) in Zweifel gezogen war, von Knoblauch[3]) in einer ausgedehnten und sorgfältigen Arbeit bestätigt worden, in welcher Knoblauch gleichzeitig die Gründe aufgefunden hat, welche die mit Steinsalz erhaltenen Resultate zuweilen unsicher machen. Damit das Steinsalz in der That alle Wärmestrahlen gleichmässig durchlasse, muss es ganz rein und klar sein, die geringste Trübung, sei es an der Oberfläche, sei es im Innern einer Platte, bewirkt, dass die Strahlen verschiedener Wärmequellen in verschiedener Stärke durch dieselbe hindurchgehen.

Nur eine bestimmte Art von Strahlen scheint das Steinsalz nicht in gleichem Maasse durchzulassen; nach den Versuchen von Magnus[4]) hält das Steinsalz diejenigen Strahlen ziemlich stark zurück, welche bis auf 150° bis 200° erwärmtes Steinsalz aussendet. Magnus hing vollkommen reines und klares Steinsalz in einen heissen Luftstrom, welcher dasselbe erwärmte, und liess dasselbe auf eine Thermosäule strahlen, einmal direkt, dann mit Zwischenschaltung von Steinsalzplatten verschiedener Dicke, die ebenfalls ganz rein, klar und glatt polirt waren. Bei Anwendung einer auf 150° erwärmten Steinsalzplatte von $3^{mm}$ Dicke ging von der ausgestrahlten Wärme durch eine $1^{mm}$ dicke Steinsalzplatte nur 0,532, durch eine $5^{mm}$ dicke Platte nur 0,305.

Mit diesen von Magnus erhaltenen Resultaten stimmen diejenigen, welche Knoblauch[5]) bei Versuchen erhielt, die er aus Anlass der Magnus'schen anstellte, nicht überein; Knoblauch erwärmte die Krystalle direkt durch eine Weingeist- oder nicht leuchtende Gaslampe, sorgte indess durch vorgestellte Schirme dafür, dass die Strahlung der Flammen selbst die Thermosäule nicht erreichen konnte. Es ergab sich dann, dass drei Steinsalzplatten, jede von $5^{mm}$ Dicke, von dem erwärmten Steinsalz, mochte dasselbe ganz rein sein oder nicht, genau ebenso viel Wärme hindurchliessen, wie von den Strahlen einer Argand'schen Lampe mit Glascylinder. Die Wärmequellen wurden jedesmal so aufgestellt, dass vor Einschalten der Steinsalzplatten die Nadel des Multiplicators um 20°

---

1) *De la Provostaye* und *Desains*. Comptes Rendus T. XXXVI. p. 84 u. 10[illegible] T. XXXVII. p 170 u. 669. Poggend. Ann. Bd. XC.

2 *Knoblauch*. Fortschritte der Physik im Jahre 1847, dargestellt von der physikalischen Gesellsch. in Berlin, p. 264. Poggend. Ann. Bd. CI.

3 *Knoblauch*. Poggend. Ann. Bd. CXX.

4 *Magnus*. Abhandl. der Berliner Akademie im Jahre 1869. Poggend. Ann. Bd CXXXIX.

5 *Knoblauch*. Poggend. Ann. Bd. CXXXIX.

abgelenkt wurde. Nach Einschalten der Steinsalzplatten ging dann in allen Fällen die Nadel auf 18° zurück.

Die Versuche dieser beiden ausgezeichneten Experimentatoren widersprechen sich also direkt, eine Aufklärung dieses Widerspruchs ist bis jetzt nicht möglich; nur wäre es denkbar, dass bei den Versuchen Knoblauchs die direkte Berührung der Verbrennungsgase mit den Steinsalzplatten die Oberfläche derselben, etwa durch Verdichtung der Verbrennungsprodukte, so geändert habe, dass die ausgestrahlte Wärme nicht wesentlich die des erhitzten Steinsalzes war, eine Ansicht, welche nach einer seine letzte Veröffentlichung begleitenden Bemerkung auch Magnus gehabt zu haben scheint.

Ein zweiter Körper, der wie das Steinsalz sich verhält, ist nach den Versuchen von Magnus[1]) und Knoblauch[2]) der Sylvin; aber auch hier stimmen die beiden Experimentatoren nicht überein, Magnus findet, dass die vom erhitzten Sylvin ausgestrahlte Wärme von Sylvinplatten ziemlich stark zurückgehalten wird, während nach Knoblauch der Sylvin jegliche Wärmestrahlung, mag sie herrühren woher sie wolle, fast genau ebenso durchlässt wie Steinsalz.

Wir haben vorhin noch weiter die Schlüsse gezogen, dass die Intensität des durchgelassenen Strahlenbündels sich sehr mit der Dicke der angewandten Platte ändere, und dass die Zusammensetzung des Bündels, welches aus der diathermanen Platte austritt, eine ganz andere sei als diejenige des eintretenden Bündels. Was den ersten dieser Schlüsse betrifft, so werden wir denselben nach den vorhin gemachten Bemerkungen über die Natur der von den verschiedenen Wärmequellen ausgesandten Strahlen noch dahin erweitern können, dass bei dem Durchstrahlen farblos durchsichtiger Platten die durchgelassene Wärmemenge bei Zunahme der Plattendicke anfangs sehr rasch, später aber sehr viel langsamer abnehmen wird; denn die grosse Menge der von allen Wärmequellen ausgehenden dunklen Strahlen wird bereits in den ersten Schichten der Platten zurückgehalten, und die nicht absorbirten leuchtenden Strahlen werden dann von den weitern Schichten der Platte ohne merkliche Schwächung durchgelassen. Die Versuche Melloni's[3]) beweisen das auf das evidenteste. Vier Stücke eines schönen Spiegelglases wurden auf die Dicken 2, 4, 6, 8 gebracht, sonst aber vollkommen gleichmässig bearbeitet. Von 100 die Vorderfläche der einzelnen Gläser treffenden Strahlen wurden

| bei einer Dicke von | durchgelassen | aufgehalten |
|---|---|---|
| 2,068mm | 61,9 | 38,1 |
| 4,136 | 57,6 | 42,4 |
| 6,202 | 55,8 | 44,2 |
| 8,272 | 54,9 | 45,1. |

1) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. CXXXIV u. CXXXIX.
2) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. CXXXVI. u. CXXXIX.
3) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. XXXV.

Denkt man sich den dicksten der vier Schirme in vier gleiche Theile getheilt, so ergibt sich daraus, dass im ersten Viertel 0,38, im zweiten 0,043, im dritten 0,018, im vierten 0,009 der die Vorderfläche treffenden Strahlen zurückgehalten werden.

Aehnliche Resultate gaben andere Versuche; bei einem Versuche mit gereinigtem Rüböl, welches in Kasten mit parallelen Glaswänden eingeschlossen war, wurden von 100 die Vorderfläche des Kastens treffenden Strahlen bei einer Dicke der Flüssigkeitsschicht

| von | durchgelassen | aufgehalten |
|---|---|---|
| 6,767mm | 44,3 | 55,7 |
| 13,535 | 36,3 | 63,7 |
| 27,069 | 29,4 | 70,6 |
| 54,139 | 27,0 | 73,0 |
| 71,209 | 25,5 | 74,5 |
| 108,279 | 24,4 | 75,6. |

Der letzte der erwähnten Schlüsse lässt sich sehr einfach dadurch experimentell nachweisen, dass man ein Strahlenbündel, welches bereits durch eine Platte hindurchgetreten ist, durch eine zweite hindurchgehen lässt, welche mit der ersten etweder von gleicher oder verschiedener Substanz ist, und von welcher man weiss, wie sie das Strahlenbündel afficirt, welches durch die erste Platte nicht hindurchgegangen ist. Versuche derart sind schon von Delaroche[1]) und in viel ausgedehnterer Weise von Melloni[2]) angestellt worden. Delaroche zeigte, dass Wärme, welche eine Glasplatte durchsetzt hatte, in einer zweiten oder dritten Platte kaum merklich mehr geschwächt wurde. Melloni stellte seine Versuche folgendermaassen an. Er liess die von einer Locatelli'schen Lampe ausgehenden Strahlen zunächst direkt auf eine Thermosäule fallen und beobachtete die Ablenkung der Nadel des Galvanometer. Darauf wurden nach einander verschiedene Platten vorgestellt und die Lampe dann der Thermosäule mehr oder weniger so genähert, dass die Ablenkung der Galvanometernadel immer dieselbe und gleich derjenigen war, welche bei der direkten Strahlung beobachtet worden war. Die so erhaltenen Strahlenbündel gleicher Intensität wurden dann durch eine zweite Platte hindurchgelassen und der Bruchtheil der dieselbe treffenden Wärmemenge bestimmt, welche durch die Platte hindurchtrat. So fand Melloni bei einer Versuchsreihe, dass von 100 Strahlen hindurchgingen, nachdem sie durchstrahlt hatten

| erster Schirm | durch | |
|---|---|---|
| keiner | Alaun | 9 |
| Steinsalz | „ | 9 |
| Berusstes Steinsalz | „ | 0 |

1) *Delaroche*, Gilbert's Ann. Bd. XLVI.
2) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. XXXV u. XXXVIII.

| erster Schirm | durch | |
|---|---|---|
| Kalkspath | Alaun | 22 |
| Bergkrystall | „ | 25 |
| Spiegelglas | „ | 27 |
| Gyps | „ | 72 |
| Citronensäure | „ | 85 |
| Alaun | „ | 92 |
| schwarzes Glas | „ | 0,3 |
| „ „ | Steinsalz | 92 |
| „ „ | Kalkspath | 59 |
| „ „ | Bergkrystall | 78 |
| „ „ | Spiegelglas | 87 |
| „ „ | Gyps | 5 |
| „ „ | Citronensäure | 3 |

Wie man sieht, lässt Alaun keine Wärme durch, welche durch das nur dunkle Strahlen durchlassende berusste Steinsalz hindurchgegangen waren; die beiden Substanzen verhalten sich also in thermischer Beziehung wie verschiedene homogen gefärbte Gläser. Dagegen treten die durch Gyps, Citronensäure oder Alaun selbst thermisch gefärbten Strahlen ohne bedeutende Schwächung durch die Alaunplatte hindurch.

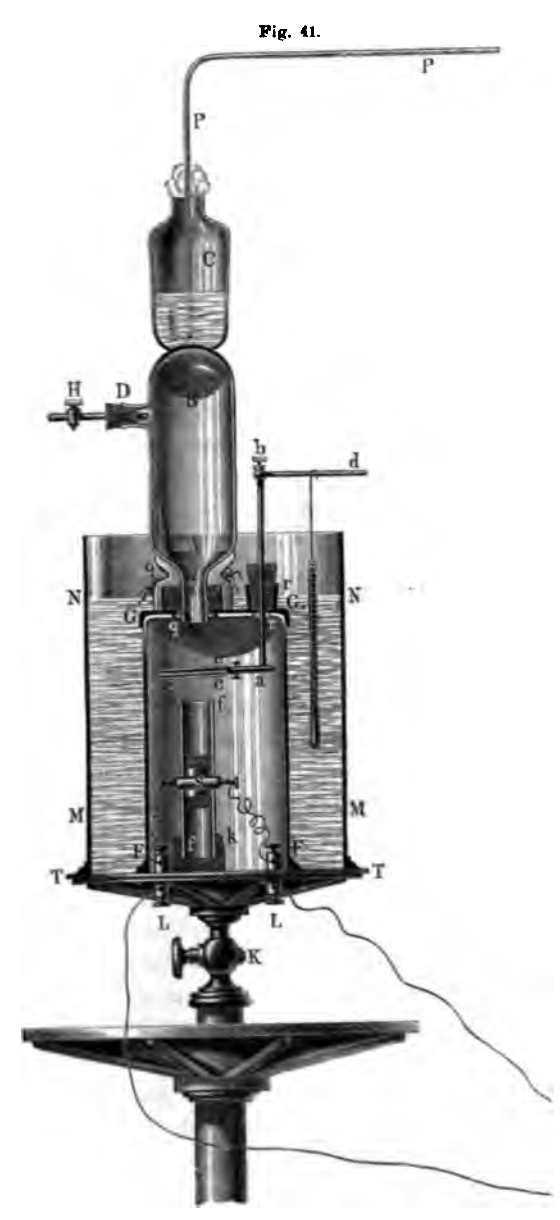
Ebenso wie die festen und flüssigen Körper sind nach den Versuchen von Magnus[1]) und Tyndall[2]) auch die Gase im allgemeinen thermisch gefärbt, und zwar absorbiren die Gase zum Theil die dunkle Wärme ziemlich beträchtlich. Um möglichst reine Resultate zu bekommen, richtete Magnus seinen Apparat so ein, dass der Raum, welcher die zu untersuchenden Gase aufnahm, an seinem einen Ende durch die Wärmequelle selbst begrenzt war, und dass er die Thermosäule selbst enthielt, so dass zwischen Wärmequelle und Thermosäule sich durchaus kein anderer Körper befand. Die Einrichtung des Apparates zeigt Fig. 41. Auf den Teller einer Luftpumpe $TT$ wurde die in ein Messingrohr $ff$ gefasste Thermosäule $S$ mit Hülfe eines auf den Teller gekitteten Korkringes $k$ fest aufgesetzt; die Enden der Säule waren mit den isolirt durch den Teller hindurchgeführten Klemmschrauben $LL$ in Verbindung. Ueber die Säule wurde ein unten offenes und mit abgeschliffenem Rande versehenes Glasgefäss $FG$ luftdicht auf den Teller der Pumpe aufgesetzt. Oben hatte das Gefäss zwei Oeffnungen $q$ und $r$, denen die zwei Messingröhren $qq'$ und $rr'$ entsprachen, welche an dem auf das Gefäss gekitteten Messingdeckel $GG$ befestigt waren. In die Röhre $qq$ senkrecht über der Thermosäule war das Glasgefäss $AB$, auf welchem das als Wärmequelle dienende Gefäss $C$ aufgeschmolzen war, mit seinem engen Halse $z$ mit Hülfe

1) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. CXII.

2) *Tyndall*, Poggend. Ann. Bd. CXIII u. CXVI. Philos. Transact. for 1864. p. 201 u. p. 327.

eines Propfens und übergebundenen Kautschuks luftdicht eingesetz die Röhre *rr* ging in einer Stopfbüchse die Messingstange *ab*, we Doppelschirm *ee* trug, der die Säule vor der Strahlung des Gefässes *c* durch eine Drehun Arme *bd* konnte de zur Seite geschobe den Strahlen der tritt zur Thermos stattet werden. D lus *D* des Gefässe einen luftdicht e ten Hahn, durch man das Gefäss au und mit beliebige füllen konnte. Sc war, um Ten schwankungen und entstehende Ström Thermosäule zu ve der untere Theil d rates mit dem Cyli umgeben und di Wasser gefüllt.

Fig. 41.




Zur Untersuc Strahlung wurde d *C* mit siedendem gefüllt und das Was Einleiten von Dam die Röhre *PP* im erhalten.

Auf diese Wei sich zunächst, dass die von dem auf hitzten Glase aus Strahlen in geringe durchlassen als d Raum, ja dass einz nicht einmal die H Wärme hindurchlas che durch den leer die Thermosäule e

Die von Magnus erhaltenen Zahlen enthält folgende Tabelle; sie g die Gase unter dem Drucke einer Atmosphäre.

| Namen der Gase | durchgelassene Strahlen | Namen der Gase | durchgelassene Strahlen |
|---|---|---|---|
| leerer Raum | 100 | Stickoxydul | 74,06 |
| atmosph. Luft | 88,88 | Grubengas | 72,21 |
| Sauerstoff | 88,88 | Cyangas | 72,21 |
| Wasserstoff | 85,79 | Oelbildendes Gas | 46,29 |
| Kohlensäure | 80,23 | Ammoniak | 38,88. |
| Kohlenoxyd | 79,01 | | |

Der Durchgang leuchtender Wärmestrahlen lässt sich auf diese Weise nicht beobachten; zur Untersuchung derselben ist es nothwendig, die Gase in Röhren einzuschliessen, welche an ihren Enden mit Platten geschlossen sind; Magnus wandte deshalb Glasröhren von 1$^m$ Länge und 35$^{mm}$ Weite an, welche an ihren Enden durch Glasplatten luftdicht geschlossen wurden; da das Glas den grössten Theil der dunklen Wärme zurückhält, so erhält man so annähernd die Diathermanität der Gase für die leuchtenden Wärmestrahlen. Bei diesen Beobachtungen zeigte sich jedoch eine Schwierigkeit; das Einschalten einer Röhre zwischen der Wärmequelle und der Thermosäule bewirkt selbst dann, wenn man die Innenwand der Röhre geschwärzt hat, eine beträchtliche Vermehrung der Wirkung auf die Thermosäule. So fand sich, als die Thermosäule etwas mehr als 1$^m$ von einer leuchtenden Gasflamme entfernt aufgestellt war, an dem Galvanometer eine Ablenkung von 10$^0$ oder nach Einschalten der Glasplatten, die zum Verschluss der Röhre dienen sollten, eine Ablenkung von 1$^0$ bis 2$^0$. Als aber zwischen Thermosäule und Flamme die mit den Glasplatten versehene, innen nicht geschwärzte Glasröhre eingeschaltet wurde, so dass die Strahlen durch die Röhre hindurch die Thermosäule trafen, wurde die Nadel des Galvanometers auf 64$^0$ abgelenkt, wodurch eine 320mal stärkere Wärmewirkung angezeigt wurde. Als die Röhre mit schwarzem Papier ausgekleidet wurde, zeigte die Nadel des Galvanometers eine Ablenkung von 12$^0$,6. Der Grund dieses Einflusses liegt in der im nächsten Paragraphen zu besprechenden diffusen Reflexion der Wärme von den Wänden der Röhre, wodurch die ohne Röhre sich ausbreitenden Strahlen nach einer oder mehrmaliger Reflexion auf die Thermosäule reflectirt werden. Die so diffus reflectirte Wärme hat nun aber keineswegs mehr dieselbe Brechbarkeit als die in die Röhre eintretende Wärme, wie wir ebenfalls im nächsten Paragraphen nachweisen werden, und zwar ist diese Wärme je nach der Natur der reflectirenden Fläche verschieden. Deshalb findet sich auch die Menge der durchgelassenen Strahlen verschieden, je nachdem die Röhre innen geschwärzt war oder nicht. Die von Magnus, bei Anwendung einer leuchtenden Gasflamme gefundenen Zahlen sind folgende

| Namen der Gase | durchgelassene Strahlen | |
|---|---|---|
| | geschwärzte | nicht geschwärzte |
| | Röhre | |
| leerer Raum | 100 | 100 |
| atmosph. Luft | 97,56 | 85,25 |

| Namen der Gase | durchgelassene Strahlen geschwärzte | nicht geschwärzte Röhre |
|---|---|---|
| Sauerstoff | 97,56 | 85,25 |
| Wasserstoff | 96,43 | 83,77 |
| Kohlensäure | 91,81 | 78,08 |
| Kohlenoxydgas | 91,85 | 72,05 |
| Stickoxydulgas | 87,85 | 75,50 |
| Grubengas | 85,87 | 76,61 |
| Oelbildendes Gas | 64,10 | 59,96 |
| | 65,39 | 60,99 |
| Ammoniak | 58,12 | 55,00 |

Nach Beobachtung dieses Einflusses der Röhrenwände ergaben einige Versuche, dass derselbe auch bei dem zu den ersten Versuchen dienenden Apparate nicht ganz ausgeschlossen war; denn als der enge Hals $e$ des Gefässes $AB$ geschwärzt wurde, nahm die Ablenkung der Galvanometernadel ab. Man kann deshalb aus diesen Versuchen nur schliessen, dass die Diathermansie der verschiedenen Gase für die Wärme verschiedener Quellen verschieden ist, ohne gerade in den Zahlen ein Maass für die Diathermanität der Gase zu haben.

Den Apparat Fig. 41 benutzte Magnus ebenfalls, um zu untersuchen, ob feuchte Luft weniger Wärme durchlasse als trockne, indem er einmal das Gefäss $AB$ mit vorsichtig getrockneter, ein anderes Mal mit Luft füllte, welche bei 16° mit Wasserdampf gesättigt war; die Ablenkung der Nadel war in beiden Fällen genau dieselbe. Das gleiche Resultat zeigte sich bei Anwendung der Gasflamme und der an beiden Enden geschlossenen Glasröhre; mochte die Röhre mit trockner oder feuchter Luft gefüllt sein, die Ablenkung der Multiplicatornadel war genau dieselbe.

Tyndall schloss bei seinen ausgedehnten Versuchen die zu untersuchenden Gase in eine inwendig polirte Messingröhre ein, deren Länge 122 Centimeter betrug, und welche an ihren Enden mit klaren Steinsalzplatten luftdicht verschlossen war. Vor dem einen Ende befand sich die Wärmequelle, meist ein mit siedendem Wasser gefüllter Leslie'scher Würfel; an die dem Röhrenende zugewandte Fläche dieses Würfels war ein Ring und an diesen ein Messingrohr angelöthet, dessen Durchmesser gleich war dem Durchmesser der die zu untersuchenden Gase einschliessenden Röhre, mit welcher sie luftdicht verbunden werden konnte, so dass sie eine Verlängerung derselben bildete. Diese Röhre konnte für sich luftleer gepumpt werden, so dass zwischen der Wärmequelle und dem einen Ende der Versuchsröhre sich keine Luft befand. Damit nicht durch Leitung Wärme von dem Würfel zu der die Gase einschliessenden Röhre gelangen konnte, war die an den Würfel angelöthete Röhre durch ein Gefäss geführt, welches stets mit kaltem Wasser gefüllt erhalten war.

Vor dem andern Ende der Röhre stand die mit ihren konischen Reflectoren versehene Thermosäule. Wenn man indess die Diathermansie der Gase nach dieser Methode einfach darnach bestimmen will, dass die Nadel des Thermomultiplicators mehr oder weniger abgelenkt wird, je nachdem in die Röhre das eine oder andere Gas gefüllt wird, so bietet die Natur des Galvanometers eine grosse Schwierigkeit. Wie wir nämlich §. 18 sahen, sind die Grade der Ablenkung am Galvanometer keineswegs gleichwerthig, das heisst eine Ablenkung von 50° auf 51° verlangt eine vielleicht 30 Mal grössere Wärmemenge als von 0° zu 1°. Wenn man deshalb zu der Säule eine solche Wärmemenge strahlen lässt, dass die Nadel auf 50° abgelenkt wird, bedarf es schon einer sehr starken Absorption des in die Röhre gefüllten Gases, um einen merklichen Rückgang der Nadel wahrzunehmen. Tyndall wandte deshalb einen besondern Kunstgriff an, um, ohne dass die Wärmemenge, mit welcher er experimentirte, zu klein wurde, doch die Nadel des Galvanometers immer in der Nähe des Nullpunktes der Theilung zu halten. Er öffnete nämlich die Thermosäule auch an der dem Ende der die Gase enthaltenden Röhre entgegengesetzten Seite, und versah sie dort ebenfalls mit einem konischen Reflector. Es wurde dann der Säule ebenfalls an dieser Seite ein Leslie'scher Würfel gegenübergestellt, und nun die auf diese Seite der Thermosäule strahlende Wärmemenge so regulirt, dass wenn die zur Aufnahme der Gase bestimmte Röhre luftleer gepumpt war, die Nadel des Thermomultiplicators gar nicht abgelenkt wurde. Zu dem Zwecke konnte zwischen der Thermosäule und dem Leslie'schen Würfel ein Melloni'scher Doppelschirm mit einer feinen Schraube in einer zur Verbindungslinie von Würfel und Säule senkrechten Richtung verschoben und so die Grösse der auf die Säule strahlenden Fläche des Würfels beliebig variirt werden. War die gleiche Wirkung der beiden Würfel auf die Säule dann erreicht, also die Nadel auf dem Nullpunkt der Theilung gehalten, so gab sich die geringste Absorption eines in die Messingröhre eingelassenen Gases dadurch zu erkennen, dass die Wirkung des Compensationswürfels überwog und die Nadel des Galvanometers den Nullpunkt der Theilung verliess.

In der Grösse der dann beobachteten Ablenkung erhielt man dann ein direktes Maass für die in dem betreffenden Gas zurückgehaltene Wärme, indem die Ablenkung, wie bei der Melloni'schen Methode der Graduirung, durch die Differenz der die beiden Flächen der Thermosäule treffenden Wärmemenge bewirkt wird. Bestimmt man dann weiter die Ablenkung, welche der Compensationswürfel für sich hervorbringt, so kann man die Menge der absorbirten Wärme in Bruchtheilen der gesammten ohne Absorption zur Säule gelangenden Wärme angeben.

So ergab sich z. B. bei einem Versuche, als die Nadel bei luftleer gepumpter Messingröhre durch Wirkung der beiden heissen Würfel auf 0° gebracht war, nachdem in die Messingröhre Luft von dem Drucke einer Atmosphäre eingelassen war, eine Ablenkung von 1°. Der Compensationswürfel

für sich lenkte die Nadel um 71°,5 ab. Setzt man die Intensität der Strahlen, welche die Nadel des Thermomultiplicators um 1° ablenkt, gleich eins, so bedeutete am Tyndall'schen Galvanometer eine Ablenkung von 71°,5 die Intensität 308. Da nun die Luft von der gesammten zur Säule strahlenden Wärme so viel fortnahm, dass die Galvanometernadel durch die ungeschwächt fortdauernde Wirkung des Compensationswürfels von 0° bis 1° abgelenkt wurde, so folgt, dass die Luft $^1/_{30}$, der gesammten Wärme absorbirte, oder 99,77 Procent durchliess. In einem andern Falle gab der Compensationswürfel für sich 75°; als die Messingröhre mit ölbildendem Gase gefüllt wurde, wich die Nadel auf 70°,3 aus. In der vorhin angegebenen Einheit bedeutet die Ablenkung 75°, die Intensität 360, die Ablenkung 70°,3, die Intensität 290. Das ölbildende Gas hielt also von der Wärmemenge 360 die Menge 290 oder 81 Procent zurück.

Tyndall suchte nun zunächst die Frage zu beantworten, in welcher Weise sich die Diathermanität eines Gases mit der Dichte ändert. Es ergab sich dabei, dass die Absorption der Wärme mit steigender Dichte des Gases grösser wird, dass aber die Zunahme der Absorption eine viel langsamere ist als diejenige der Dichte. So fanden sich z. B. bei einer Versuchsreihe mit ölbildendem Gase bei zunehmendem Druck des in der Messingröhre eingeschlossenen Gases folgende Ablenkungen des Galvanometers, nachdem vorher durch richtige Stellung des Compensationswürfels bei luftleerer Röhre die Nadel des Galvanometers auf Null gebracht war.

| Druck des Gases | Ablenkung des Galvanometers | Absorbirte Wärmemenge | |
|---|---|---|---|
| 25$^{mm}$,4 | 51°,2 | 90 | 1 |
| 50$^{mm}$,8 | 56°,0 | 123 | 1,366 |
| 76$^{mm}$,2 | 59°,3 | 142 | 1,577 |
| 101$^{mm}$,6 | 60°,0 | 154 | 1,711 |
| 127$^{mm}$,0 | 60°,5 | 163 | 1,811 |
| 254$^{mm}$,0 | 62°,2 | 192 | 2,133 |
| 508$^{mm}$,0 | 66°,0 | 227 | 2,411. |

Bei den Zahlen der dritten Reihe ist diejenige Wärmemenge gleich 1 gesetzt, welche die Nadel des Galvanometers um 1° aus ihrer Ruhelage ablenkt; die Zahlen der letzten Reihe geben die absorbirte Wärmemenge auf jene als Einheit bezogen, welche bei der geringsten Spannung in der Röhre absorbirt wird. Diese letzte Zahlenreihe zeigt deutlich, wie die ersten in die Röhre eintretenden Gasmengen weitaus den grössten Theil der Wärme zurückhalten, und wie bei zunehmender Dichte die Absorption nur wenig mehr zunimmt. Aehnliche Zahlen ergaben sich bei andern Gasen. Das Gesetz, nach welchem sich die Absorption mit zunehmender Gasdichte ändert, lässt sich aus diesen Zahlen nicht ableiten, da Tyndall es versäumt hat, die Menge der absorbirten Wärme in Bruchtheilen der gesammten in die Röhre eintretenden Wärmemenge anzugeben. Es ist aber wahrscheinlich, dass die absorbirte Wärmemenge

von der Dichte des Gases in ähnlicher Weise abhängt, wie die Menge des absorbirten Lichtes von der Dicke der durchstrahlten Körperschicht, dass also die absorbirte Wärmemenge in geometrischem Verhältnisse wachse, wenn die Dichte des Gases in arithmetischem Verhältnisse zunimmt. Es ergibt sich das auch aus den Versuchen Tyndall's, nach welchen bei sehr kleiner Dichte des Gases die absorbirte Wärmemenge der Dichte des Gases proportional gesetzt werden kann. Ist nämlich die von der Dichte 1 absorbirte Wärmemenge gegen die das Gas durchdringende Wärmemenge sehr klein, so ist der Bruch, mit welchem die letztere multiplicirt werden muss, um die nicht absorbirte Wärmemenge zu erhalten, so nahe der Einheit gleich, dass wir, so lange $n$ eine nicht grosse Zahl ist, für $W(1 - a)^n$ setzen dürfen $W(1 - na)$, wenn wir mit $W$ die in das Gas eindringende und mit $a$ die im Gase von der Dichte 1 absorbirte Wärmemenge bezeichnen. So beobachtete Tyndall, als er in die Messingröhre, welche einen Cubikinhalt von 3572 Cubikcentimeter hatte, ein Drittel Cubikcentimeter ölbildendes Gas einliess, eine Ablenkung der durch den Compensationswürfel vorher auf 0 gehaltenen Galvanometernadel von $2^0,2$. Bei wiederholtem Einlassen derselben Gasmenge nahm die absorbirte Wärmemenge der zugelassenen Gasmenge proportional zu, bis etwa 4,5 Cubikcentimeter des Gases eingetreten waren; von da ab nahm die absorbirte Wärmemenge langsamer zu. Aehnliches zeigte sich bei andern Gasen und Dämpfen, in der Art, dass je stärker die Dämpfe überhaupt absorbirten, um so eher die Proportionalität zwischen Absorption und Gasdichte aufhörte.

In ähnlicher Weise wie mit der Dichte des Gases nimmt auch die absorbirte Wärmemenge mit der Dicke der durchstrahlten Schicht zu; für die festen Körper haben wir aus den Versuchen von Jamin und Masson geschlossen, dass die durch eine Schicht von der Dicke $d$ hindurchstrahlende Wärmemenge gegeben ist durch $W \,.\, a^d$, wenn $W$ die auf der Vorderfläche des Körpers auftreffende Wärmemenge ist, und $W \,.\, a$ die aus der Schicht von der Dicke 1 austretende Menge bedeutet. Bei nach der Tyndall'schen Methode angestellten Versuchen wird man das Gesetz für Gase nur annähernd bestätigt finden können, da die von Magnus nachgewiesene Reflexion von den Röhrenwänden dasselbe stören muss. Mit einer Verlängerung der Gasschicht muss auch die Röhrenwand verlängert werden, und damit die Menge der von derselben reflectirten Wärme zunehmen. Die Intensität der durchgelassenen Wärme muss deshalb etwas langsamer abnehmen, als jenes Gesetz verlangt. Denselben Einfluss muss es haben, dass man die Untersuchung nicht mit ganz homogener Wärme führen kann, dass also die Zusammensetzung der die spätern Schichten des Gases treffenden Wärme eine andere ist als die der in die erste Schicht eintretenden. Es zeigt sich das auch an den Versuchen Tyndall's[1]) bestätigt. Um die Dicke der Gasschicht zu variiren, wurde ein hohler Cylinder an dem einen Ende mit einer Steinsalzplatte verschlossen; in

1) *Tyndall,* Philos. Transactions of London royal society for 1864. p. 201.

demselben konnte ein anderer hohler Cylinder verschoben werden, welc
derselben Seite wie der erste mit einer Steinsalzplatte verschlossen war
Raum zwischen den beiden Steinsalzplatten wurde mit dem betreffende
gefüllt. Folgende Reihen wurden mit ölbildendem Gas und Damp
Schwefeläther erhalten; die dritte Columne jeder der beiden Tabellen e
den aus jeder Beobachtung abgeleiteten Werth von $a$, wobei als Einh
Dicke eine Schicht von $0^{mm},25$ vorausgesetzt ist. Die Werthe von $a$ e
sich, wenn $D$ in Procenten der eintretenden Wärme die Wärmemenge be
welche durch eine Schicht von der Dicke $d$ hindurchgegangen ist, a
Gleichung

$$\log a = \frac{1}{d} \cdot \log \frac{D}{100}.$$

Oelbildendes Gas.

| Dicke der Gasschicht $d$ | durchgelassene Wärmemenge $D$ | Aus $D$ sich ergebender Werth für $a$ |
|---|---|---|
| $0^{mm},254$ | 98,20 | 0,9820 |
| $0^{mm},508$ | 96,92 | 0,9844 |
| $1^{mm},270$ | 94,63 | 0,9890 |
| $2^{mm},540$ | 90,86 | 0,9904 |
| $12^{mm},700$ | 76,70 | 0,9947 |
| $25^{mm},40$ | 73,67 | 0,9969 |
| $50^{mm},80$ | 67,20 | 0,9980. |

Schwefelätherdampf.

| Dicke der Gasschicht $d$ | durchgelassene Wärmemenge $D$ | Aus $D$ sich ergebender Werth für $a$ |
|---|---|---|
| $1^{mm},27$ | 97,93 | 0,9958 |
| $2^{mm},54$ | 95,40 | 0,9953 |
| $5^{mm},08$ | 91,30 | 0,9954 |
| $10^{mm},16$ | 85,70 | 0,9961 |
| $20^{mm},32$ | 79,00 | 0,9970 |
| $38^{mm},10$ | 65,40 | 0,9971 |
| $50^{mm},80$ | 64,90 | 0,9978. |

In beiden Reihen nimmt unsern vorigen Bemerkungen entspreche
Werth von $a$ zu, in der zweiten jedoch für die ersten vier Beobachtun
wenig, dass man ihn für diese als constant ansehen kann, ebenso ist
die drei letzten Beobachtungen fast derselbe.

In Betreff der Diathermanität der verschiedenen Gase stimmen d
Tyndall erhaltenen Resultate im allgemeinen mit denen von Magnu
überein, wie folgende Zusammenstellung einer Anzahl der von Tyndall
suchten Gase und Dämpfe zeigt. Die Gase und Dämpfe sind dabei unt
Druck einer Atmosphäre vorausgesetzt; die die Stärke der Absorption n
den Zahlen sind aus der Ablenkung der vorher auf $0^0$ gehaltenen G
meternadel abgeleitet, welche erhalten wurde, wenn die Röhre, durch
die Wärme zur Thermosäule strahlte, mit den verschiedenen Gasen gefüllt

| Namen der Gase | Absorption | Namen der Gase | Absorption |
| --- | --- | --- | --- |
| Luft | 1 | Kohlensäure | 90 |
| Sauerstoff | 1 | Stickoxydul | 355 |
| Stickstoff | 1 | Schwefelwasserstoff | 390 |
| Wasserstoff | 1 | Grubengas | 403 |
| Chlor | 39 | Schwefligc Säure | 710 |
| Chlorwasserstoff | 62 | Oelbildendes Gas | 970 |
| Kohlenoxyd | 90 | Ammoniak | 1195 |

Die Zahlen in dieser Tabelle haben nur eine relative Bedeutung, da der Einfluss der Röhrenwände bei dieser Versuchsanordnung nicht zu eliminiren ist. Von welchem Einfluss dieselben sind, geht besonders aus den von Tyndall erhaltenen Resultaten mit feuchter Luft hervor. Während nämlich nach den Versuchen von Magnus feuchte Luft die Wärme nicht merklich stärker absorbirt als trockne, fand Tyndall, dass feuchte Luft für die dunkle Wärme sehr viel weniger diatherman ist. Der Grund dieser Differenz in den beiderseitigen Resultaten hat nach langen Discussionen zwischen den beiden Physikern [1]) Magnus schliesslich in der von ihm sogenannten Vaporhäsion der Röhrenwände [2]) nachgewiesen. Wird in eine im Innern polirte Messingröhre feuchte Luft eingeleitet, so schlägt sich immer an den Wänden, auch wenn die Luft längst nicht mit Feuchtigkeit gesättigt ist, Wasser nieder in Form von wenn auch nur mikroskopischen Tröpfchen. In Folge dessen wird die Reflexion der Wärme, welche, wie bei den Versuchen von Magnus erwähnt wurde, die Menge der durch eine Röhre zur Thermosäule strahlenden Wärme so beträchtlich vergrössert, vermindert, und deshalb strahlt durch eine Röhre, welche feuchte Luft enthält, beträchtlich weniger Wärme als durch eine solche mit trockner Luft. Dass dies im wesentlichen der Grund der scheinbar nach den Versuchen von Tyndall stattfindenden viel stärkern Absorption der feuchten Luft ist, ergibt sich direkt aus der Beobachtung, dass durch eine sehr stark mit Russ geschwärzte Röhre, oder durch eine mit baumwollnem Sammt ausgefütterte Röhre, oder durch eine Röhre von Pappe eher mehr Wärme zur Säule gelangte, wenn sie mit feuchter Luft gefüllt wurde, als wenn sie mit trockner gefüllt war. Denn die Kohlentheilchen einer stark berussten Röhre, oder die Spitzen des die Röhre auskleidenden Baumwollsammt wirken schon für sich so störend auf die Reflexion der Wärme an der Röhrenwand, dass die kleinen sich darauf absetzenden Wassertröpfchen die Störung der Reflexion nicht merklich vergrössern können. Ausserdem wird aber die Wand solcher Röhren, wie Magnus direkt nachwies, durch das niederschlagende Wasser erwärmt, und diese Erwärmung der Röhre reicht hin, um die Störung der Reflexion

1) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. CXIV. Monatsschr. d. Berl. Akad. 1862. p. 569. Poggend Ann. Bd. CXVIII, CXXI, CXXVII, CXXX. *Tyndall*, Poggend. Ann. Bd. CXIV. Philosophical Magazin. IV. Series. vol. XXII, XXIII, XXV, XXVI, XXXII.

2) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. CXXX.

mehr wie auszugleichen. Stellt man vor eine Thermosäule einfach eine derartige Röhre auf, ohne dass man durch dieselbe Wärme zur Thermosäule strahlen lässt, so bringt allein schon das Einblasen feuchter Luft eine Ablenkung des Galvanometers hervor, welche von der Erwärmung der Röhrenwand herrührt.

Ausser den vorhin angeführten Gasen hat Tyndall auch eine Anzahl Dämpfe auf ihre Diathermansie untersucht und sie später mit derjenigen der Flüssigkeiten verglichen [1]). Folgende Tabelle gibt in Procenten der in die Dämpfe oder Flüssigkeiten eintretenden Wärme die Menge der absorbirten Wärme an, wenn als Wärmequelle eine glühende Platinspirale angewandt wurde.

| Name der Substanzen | Absorption in der Flüssigkeit Dicke d. Schicht 1,016 Mm. | Absorption in den Dämpfen bei 12,7 Mm. Spannung |
|---|---|---|
| Schwefelkohlenstoff | 8,4 | 4,7 |
| Chloroform | 25,0 | 6,5 |
| Jodmethyl | 46,5 | 9,6 |
| Jodäthyl | 50,7 | 17,7 |
| Benzol | 55,7 | 20,6 |
| Amylen | 65,2 | 27,5 |
| Aethyläther | 73,5 | 31,9 |
| Essigsaures Aethyl | 74,0 | 34,6 |
| Ameisensaures Aethyl | 76,3 | 31,4 |
| Aethylalkohol | 78,6 | 28,1 |
| Wasser | 86,1. | |

Im allgemeinen entspricht also einer stärker absorbirenden Flüssigkeit auch ein stärker absorbirender Dampf, ohne dass jedoch die Absorption in den Dämpfen jener in der Flüssigkeit proportional zu setzen wäre, ja in einzelnen Fällen entspricht einer stärker absorbirenden Flüssigkeit ein weniger stark absorbirender Dampf. Bei den Dämpfen spielt jedenfalls die Vaporhäsion eine starke Rolle, welche die Zahlen der letzten Reihe einigermaassen unsicher macht, so dass sie zu weitern Schlüssen wenig geeignet sind. Für die Alkoholdämpfe hat Magnus [2]) die ausserordentliche Stärke der Vaporhäsion direkt nachgewiesen, so dass die Zahl 28,1 für diese wahrscheinlich beträchtlich zu gross ist.

## §. 22.

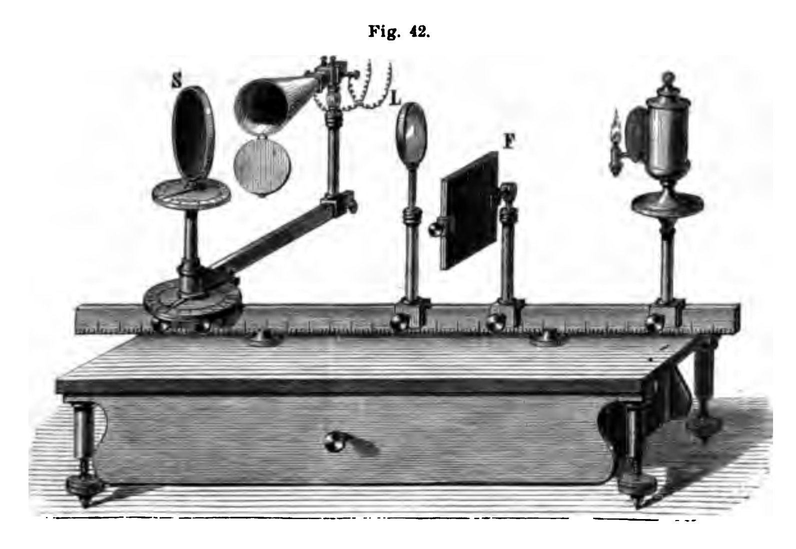
**Diffuse Reflexion der Wärmestrahlen.** Wenn ein Bündel Lichtstrahlen auf einen Körper fällt, wird es zum Theil regelmässig reflectirt; ein Theil dringt in den Körper ein, und von diesem tritt eine gewisse Menge

1) *Tyndall,* Philos. Transact. for 1864.
2) *Magnus,* Poggend. Ann. Bd. CXXX.

durch den Körper hindurch, während das Uebrige im Innern des Körpers festgehalten wird. Ein dritter Theil des den Körper treffenden Lichtes wird diffus zurückgeworfen, er bedingt, dass wir den Körper in seiner eigenthümlichen Form und Farbe sehen. Dass die Wärmestrahlen, wenn sie einen Körper treffen, zunächst ebenfalls in reflectirte und gebrochene zerlegt werden, dass die gebrochenen zum Theil in dem Körper zurückbleiben, zum Theil hindurchdringen, haben die vorigen Paragraphen gezeigt; es fragt sich nun, ob jener dritte Antheil bei der Wärme wie bei dem Lichte sich zeigt, nämlich die unregelmässig oder diffus reflectirte Wärme.

Zur Untersuchung dieser Frage verfuhr Melloni folgendermaassen [1]; eine Scheibe von Nussbaumholz, 15 bis $20^{cm}$ im Durchmesser, wurde auf der einen Seite durch Bleiweiss matt weiss gefärbt, auf der andern durch Berussung mit einem schwarzen sammetartigen Ueberzug versehen und senkrecht auf einem um seine senkrechte Axe drehbaren Gestell befestigt (*S* Fig. 42).

Fig. 42.




In derselben Axe war wie bei den Versuchen über die regelmässige Reflexion und Brechung ein Messinglineal befestigt, welches um dieselbe senkrechte Axe rehbar war, und welches die Thermosäule trug. Die Thermosäule war bei iesen Versuchen so gestellt, dass die konische Erweiterung des Rohres der cheibe *S* zugewandt war; dadurch wurde eine grössere Menge Strahlen der hermosäule zugeführt, nämlich alle, welche in das konische Rohr durch die reite Oeffnung eintreten. Richtet man nun die Oeffnung des an der Thermoäule befindlichen Rohres gegen die mit Bleiweiss bedeckte Seite der Platte *S* nd lässt dann nach Beiseitelegung des Schirmes *F* die durch eine Glasnse *L* in ein schwach divergirendes Strahlenbündel verwandelten Strahlen

1) *Melloni*, Ann. de chim. et de phys. T. LXXV. Poggend. Ann. Bd. LII.

einer Wärmequelle auf dieselbe Seite der Scheibe $S$ fallen, so erhält man s
fort eine Ablenkung der Galvanometernadel, unter welchem Winkel auch d
Normale der Scheibe $S$ gegen die Säulenaxe geneigt ist.

Dass diese Erwärmung der Thermosäule in der That von Strahlen herrüh
welche die Scheibenfläche diffus zurückgeworfen hat, nicht von solche
welche die Scheibe in Folge etwaiger aus der Bestrahlung von der Lam
herrührender Erwärmung aussendet, dafür hat Melloni mehrere Bewei
beigebracht.

Zunächst spricht dagegen, dass die Erwärmung der Thermosäule momen
tan eintritt, sobald der Schirm $F$ bei Seite gelegt ist, während eine Erwä
mung der Scheibe $S$ so weit, dass sie eine merkliche Strahlung erzeugt, jede
falls einige Zeit in Anspruch nehmen würde.

Ferner zeigte Melloni, dass die Ablenkung der Galvanometernadel nu
wenig geschwächt wurde, wenn er zwischen die Thermosäule und die Scheib
$S$ eine Glasplatte einschaltete. Wäre die Wirkung auf die Thermosäule Folg
von Strahlen gewesen, welche die Scheibe durch eigene Erwärmung ausgesand
hätte, so hätte sich eine merkliche Schwächung zeigen müssen, da die Platt
jedenfalls nur dunkle Wärme aussenden konnte, Glas aber für die Wärme
strahlen noch ganz atherman ist, welche ein Leslie'scher mit siedendem Wasse
gefüllter Würfel aussendet, sicher also für diejenigen, welche von der eigene
Wärme der Scheibe $S$ herrühren.

Einen weitern Beweis lieferte die Vergleichung der von der weissen und
von der schwarzen Seite der Scheibe $S$ ausgesandten Wärme; wurde die Scheib
um 180° gedreht, so dass die schwarze Seite jetzt an der Stelle war, wo sich
vorhin die weisse befand, und liess man dann auf diese Seite dieselben Wärme
strahlen auffallen, so war die Ablenkung der Galvanometernadel fast gleich 0
Nun ist es aber eine bekannte Erfahrung, dass matt schwarze Flächen sich
durch Strahlung sehr viel stärker erwärmen als weisse, derselben Strahlung
ausgesetzte Flächen; es hätte daher jetzt die Ablenkung sehr viel stärker sein
müssen als vorher.

Noch ein anderer von Melloni mit der Sonnenwärme angestellter Versuch
zeigte die diffuse Reflexion auf das evidenteste. Vermittels eines Heliostaten
wurde auf die eine Wand eines sonst dunklen Zimmers ein Bündel Sonnen-
strahlen geleitet und dann die Axe der Thermosäule gegen die Mitte des be-
leuchteten Kreises gerichtet. Darauf wurde die Oeffnung im Fensterladen sorg-
fältig verschlossen und gewartet, bis die Nadel des Galvanometers sich auf
einstellte. Wenn dann wieder die Oeffnung im Fensterladen geöffnet, und di
Mauer bestrahlt wird, so wird die Nadel sofort abgelenkt und kommt nach
kurzer Zeit in einer abgelenkten Stelle zur Ruhe. Die Nadel ändert ihr
Stellung nicht, wenn man die Thermosäule verschiebt, aber dafür sorgt, das
die Entfernung von der Wand und die Neigung der Axe der Säule gegen di
Normale der Wand immer dieselbe bleibt. So wie aber die Oeffnung im Fenste
laden wieder geschlossen wird, kehrt die Nadel sofort wieder zum Nullpunk

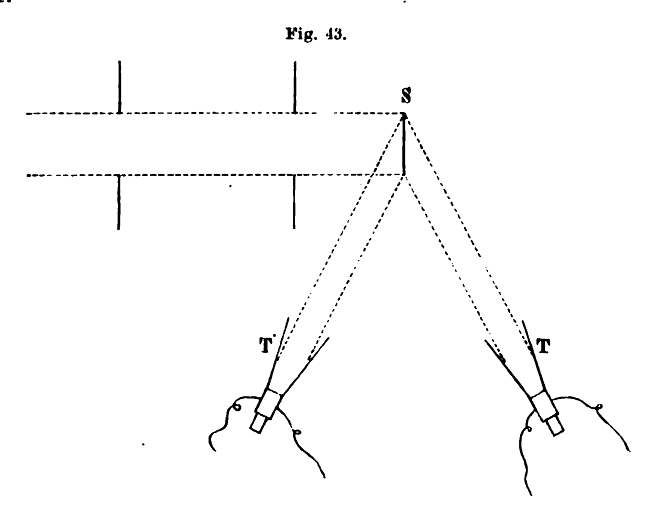
urück, zum Beweise, dass die Mauer während des Versuches nicht bemerkbar rwärmt worden ist.

Aus allem dem folgt, dass in der That von den Körpern, wenn sie von Värmestrahlung getroffen werden, Wärme unregelmässig zurückgeworfen rird, gerade wie die vom Licht getroffenen Körper Licht zurückwerfen.

Werden die Körper beleuchtet, so zeigt sich in Betreff der diffusen Reflexion ein sehr verschiedenes Verhalten; einige werfen viel, andere wenig Licht zurück, erstere Körper erscheinen weiss, letztere schwarz, wieder andere rerfen verschieden gefärbtes Licht in verschiedenem Maasse zurück; das von hnen durch diffuse Reflexion ausgehende Licht ist daher anders zusammenesetzt, anders gefärbt als das sie treffende Licht.

Dass dieses auch für diffuse Reflexion der Wärmestrahlen gilt, hat Melloni urch einen äusserst sinnreichen Versuch bewiesen. Er fertigte zwei ganz leiche Scheiben aus dünner Pappe und bedeckte die eine der beiden Scheiben uf beiden Seiten mit einer gleichmässig schwarzen Russschicht. Die andere rurde auf der einen Seite mit einem Ueberzuge von Bleiweiss, auf der andern it einem aus Russ, wie die erste Scheibe überzogen. Die Scheiben wurden ann eine nach der andern, zunächst die schwarze den Strahlen einer Wärmeuelle ausgesetzt, so dass sie in $S$ (Fig. 43) normal von denselben getroffen rurde, und im Uebrigen der Apparat so eingerichtet, wie es Fig. 42 darestellt ist.

Fig. 43.




Die Scheibe erwärmt sich dann und nimmt bald eine constante Temperatur . Nun wurde die Thermosäule zunächst in die Lage $T$ (Fig. 43) gebracht, dass die in der schiefen Richtung von der hintern Fläche der Scheibe ausenden Strahlen die Säule trafen, und die Entfernung der Säule von der heibe so geregelt, dass die Ablenkung der Galvanometernadel eine ganz stimmte, etwa 12⁰ war. Darauf wurde die Schiene mit der Thermosäule in

die Lage $T'$ (Fig. 43) gedreht, so dass die unter demselben Winkel von der vordern Fläche ausgehenden Strahlen jetzt die Thermosäule trafen. Die Strahlung von der vordern Fläche ist nun eine doppelte, sie besteht erstens aus den in Folge der Erwärmung der Scheibe von ihr ausgehenden und zweitens aus den diffus von der vordern Fläche derselben zurückgeworfenen Strahlen. Die Ablenkung der Nadel wird daher in dieser Stellung grösser sein und zwar um so grösser, je mehr Strahlen von der Vorderfläche durch diffuse Reflexion zurückgeworfen werden.

Melloni untersuchte die Strahlung von vier Wärmequellen, und zwar so, dass er zunächst die ganz geschwärzte Scheibe anwandte und dann die an der einen Seite weisse; letztere wurde dann so gestellt, dass die weisse Seite die vordere war. Die Neigung der Axe der Thermosäule gegen die Scheibe war bei allen Versuchen dieselbe und in der für jede Wärmequelle angestellten Versuchsreihe der Abstand der Thermosäule von der Scheibe so geregelt, dass die von der Hinterfläche der ganz schwarzen Scheibe ausgehende Strahlung eine Ablenkung von circa 12° hervorbrachte; die dadurch angezeigte Intensität der Wärmestrahlen wurde mit 100 bezeichnet, und mit dieser in jeder Reihe die übrigen Strahlungen verglichen.

Die von Melloni erhaltenen Resultate sind folgende:

| Wärmequelle | Intensität der Strahlen, welche ausgesandt wurden von der | | | |
|---|---|---|---|---|
| | schwarzen Hinterfläche | schwarzen Vorderfläche | schwarzen Hinterfläche | weissen Vorderfläche |
| Metall 400° C. warm | 100 | 118 | 93 | 123 |
| Glühendes Platin | 100 | 117 | 84 | 152 |
| Locatelli's Lampe | 100 | 119 | 69 | 181 |
| Locatelli's Lampe mit Glasschirm | 100 | 118 | 46 | 250 |

Wie man aus den Versuchen mit der auf der einen Seite weissen Scheibe ersieht, strahlt die vordere weisse Fläche sehr viel Wärme mehr aus als die hintere, daraus ergibt sich, dass die weisse Fläche eine ziemlich grosse Quantität Wärmestrahlen diffus reflectirt; daraus aber, dass das Verhältniss der von der vordern Fläche ausgesandten zu den von der Hinterfläche ausgehenden Strahlen um so grösser wird, je mehr die Strahlen leuchtend werden, folgt, dass die weisse Fläche die leuchtenden Strahlen viel besser zurückwirft als die dunklen Strahlen. In dem letzten Falle, wo die Scheibe fast nur leuchtende Strahlen erhält, sendet die Vorderfläche fünfmal so viel Strahlen aus als die Hinterfläche, in dem ersten Falle, wo nur dunkle Strahlen die Scheibe treffen, sendet die Vorderfläche nur 1,4 mal so viel Strahlen aus als die Hinterfläche.

Die Versuche mit der ganz schwarzen Scheibe geben kein so entschiedenes Resultat, sie zeigen aber jedenfalls, dass wenn eine berusste Fläche Strahlen diffus reflectirt, dass sie dann alle Strahlenarten gleichmässig zurückwirft. Ob indess eine Diffusion hier stattfindet, lässt sich nicht ganz sicher behaupten, da es wohl sicher ist, dass die vordere Fläche der Scheibe eine höhere Temperatur hat als die hintere Fläche. Denn die hintere Fläche wird nur durch die von der vordern Fläche aufgenommene Wärme erwärmt, und das Temperaturgleichgewicht wird dann hergestellt sein, wenn die von der hintern Fläche durch Strahlung und Berührung mit der umgebenden Luft abgegebene Wärmemenge gleich ist der derselben durch Leitung zugeführten Wärme. Es ist daher möglich, wenn auch bei der geringen Dicke der Scheibe nicht wahrscheinlich, dass die stärkere Strahlung von der Vorderfläche nur Folge der dort vorhandenen höhern Temperatur ist. Dann würde Russ überhaupt keine Wärme diffus reflectiren. Wahrscheinlich richtiger wird man indess aus dieser Beobachtung schliessen, dass Russ nur wenig, dann aber alle Wärme gleichmässig zurückwirft, dass er sich gegen die Wärme ebenso verhält wie gegen das Licht.

Sehr ausgedehnte Untersuchungen über die Diffusion der Wärmestrahlen hat Knoblauch [1]) angestellt. Das von ihm angewandte Mittel, um zu untersuchen ob bei der diffusen Reflexion die verschiedenen Wärmearten verschieden reflectirt werden, war die Beobachtung, ob die strahlende Wärme dieselben diathermanen Medien in ungleichem Verhältnisse durchdringt, je nachdem sie unreflectirt, oder von verschiedenen Körpern diffus reflectirt ist. Dabei wurde folgendermaassen verfahren. Zunächst wurde z. B. von einer Argand'schen Lampe durch direkte Bestrahlung an dem Galvanometer der Thermosäule eine Ablenkung von 25° bewirkt und dann beobachtet, wie weit die Nadel zurückging, wenn zwischen die Wärmequelle und die Thermosäule verschiedene Platten gebracht wurden. So erhielt man den Bruchtheil der von der Lampe ausgehenden Wärmemenge, welche die diathermanen Platten zu durchsetzen vermochte. Darauf liess man die Strahlen der Lampe von verschiedenen Flächen diffus reflectiren und stellte dann die Thermosäule so, dass die diffus unter einer bestimmten Neigung reflectirten Strahlen an dem Galvanometer der Thermosäule ganz ebenso eine Ablenkung von 25° hervorbrachten. Dann wurden zwischen die Säule und die reflectirende Fläche dieselben diathermanen Substanzen eingeschaltet und der Rückgang der Nadel beobachtet. Man erhielt so den Bruchtheil der auf die Vorderfläche der Platten von dem reflectirenden Körper her auffallenden Strahlen, welche die Platten durchsetzten. Waren die Strahlen in ihrer Zusammensetzung durch die Reflexion geändert, so musste jetzt die durchgehende Strahlenmenge eine andere sein als vorher.

Um die Erwärmung des reflectirenden Körpers zu vermeiden und so ganz unzweideutige Resultate zu erhalten, wandte Knoblauch Metallwürfel an,

1) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. LXXI, CI, CIX.

welche mit Wasser von der Temperatur der Umgebung gefüllt waren, und bedeckte deren Seiten mit den Substanzen, welche er auf ihr Diffusionsvermögen untersuchen wollte, also mit Russ, Bleiweiss, Carmin, Papier, Seide u. s. w. Die Versuche von Knoblauch haben nun ergeben, dass die Körper im allgemeinen die verschiedenen Wärmearten sehr verschieden reflectiren, dass sie also in Bezug auf die Wärme ebenso mannigfach gefärbt sind wie gegen das Licht. Wie es aber in optischer Beziehung sehr viele Körper gibt, welche gleich gefärbt sind, so gibt es auch deren, welche gegen die Wärme gleich gefärbt sind. Optisch gleiche Farbe ist aber kein Kennzeichen für gleiche Wärmefärbung. So sind eine grosse Zahl von Metallen in Bezug auf die Wärme ganz gleich und zwar weiss gefärbt, da sie alle Wärmestrahlen gleich stark diffundiren. Dahin gehören Platin, Eisen, Zinn, Zink, Blei. Andere Metalle haben eine schwache Wärmefärbung, indem gewisse bei Knoblauch's Versuchen durch ein gelbes Glas gehende Wärmestrahlen stärker diffundirt werden als die übrigen Strahlen, es sind Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer, Messing; trotz ihrer optisch so verschiedenen Färbung sind aber diese Metalle thermisch gleich gefärbt [1]). Vollkommen schwarze, das heisst solche Körper, welche gar keine Wärme diffus reflectiren, gibt es nicht; am nächsten kommen denselben Russ und Thierkohle, welche alle Wärmearten sehr schwach und zwar gleich schwach diffus zurückwerfen.

## §. 23.

**Interferenz und Beugung der strahlenden Wärme.** Die in dem Bisherigen mitgetheilten Untersuchungen über die strahlende Wärme zeigen in dem Verhalten der Wärmestrahlen eine so grosse Aehnlichkeit mit dem Verhalten der Lichtstrahlen, dass man dadurch nothwendiger Weise auf die Annahme geführt wird, dass die strahlende Wärme wie das Licht eine Wellenbewegung des den Raum erfüllenden Aethers sei. Wenn diese Hypothese richtig ist, so muss sich bei den Wärmestrahlen auch jene Reihe von Erscheinungen zeigen, welche die Annahme der Wellenbewegung beim Licht erforderte, und welche der Versuch bei dem Lichte in ausgezeichneter Weise zeigte; die Wärme muss Interferenzen zeigen, das heisst es muss Fälle geben, wo Wärmestrahlen, welche vereinzelt Wärmewirkungen hervorbringen, nach ihrem Zusammentritt es nicht mehr thuen; und die Wärmestrahlen müssen unter denselben Umständen wie das Licht gebeugt werden. Beides, sowohl die Interferenz als die Beugung der Wärme, ist experimentell nachgewiesen worden.

Die Ersten, welche die Interferenz der Wärme bei einem dem Fresnel'schen Spiegelversuche analogen Versuche entschieden nachwiesen, waren Fizeau und Foucault [2]). Das von ihnen zu diesen Versuchen angewandte Thermoskop war

1) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. CI. p. 187

2) *Fizeau* und *Foucault*, Comptes Rendus XXV. Poggend. Ann. Bd. LXXII.

ein Weingeistthermometer, dessen kugelförmiges Gefäss einen Durchmesser von nur 1mm,1 besass, dessen Röhre aber so fein war, dass trotzdem der Centesimalgrad eine Länge von 8mm besass. Dasselbe wurde mit einem Mikroskop beobachtet, welches an Stelle des Fadenkreuzes eine auf Glas geätzte Theilung in 0,1 Millimeter besass, an welcher man die Bewegung des Weingeistfadens im Thermometer beobachtete. Da man nun eine Bewegung des Weingeistfadens noch deutlich beobachten konnte, welche nur den fünften Theil des Abstandes zweier Theilstriche der Theilung betrug, so war man im Stande, Temperaturänderungen wahrzunehmen, welche nur $^1/_{400}$ Grad entsprachen. Das Thermometer war in eine genau verschlossene Hülle eingesetzt, um es gegen Luftzug und Temperaturänderungen zu schützen; die dem Versuche unterworfenen Strahlen traten in diese Hülle und auf das Gefäss des Thermometers durch Oeffnungen, welche mit mehreren Glasplatten verschlossen waren. Eine besondere Vorkehrung erlaubte, sich über die Lage des Thermometers inmitten der Lichtinterferenzstreifen zu versichern.

Die Beobachtungen wurden immer doppelt angestellt, zuerst, wenn die Strahlen nicht auf das Thermometer fielen, dann wenn das Gefäss von denselben getroffen wurde; die Differenz beider gab die Temperaturerhöhung in Folge der Strahlung. Der Einfluss der Hülle war vorher festgestellt.

Fizeau und Foucault erzeugten nun mit zwei geneigten Spiegeln die Interferenzstreifen und machten sie durch sehr geringe Neigung der Spiegel so breit, dass das Gefäss des Thermometers nur ein Viertel des mittlern hellen Streifens einnahm; es zeigte sich deutlich, dass die Temperatur in dem mittlern hellen Streifen eine höhere war als in den an seinen beiden Seiten liegenden schwarzen Streifen. Bei einer Beobachtung zeigte das Thermometer in dem mittlern hellen Streifen eine Temperaturerhöhung von 35,9 (in $^1/_{400}$ Grad ausgedrückt), während in den beiden seitlichen schwarzen Streifen die Temperaturerhöhung nur 20 betrug.

Knoblauch[1]) wies die Interferenz der Wärme nach durch Anwendung eines Interferenzprismas, wie es im 2. Bande p. 339 beschrieben wurde. Dasselbe besteht aus einem sehr stumpfwinkeligen Glasprisma; durch die dem stumpfen Winkel desselben gegenüberliegende Seite lässt man in dasselbe ein schmales Lichtbündel eintreten, so dass ein durch die stumpfe Kante senkrecht zur gegenüberliegenden Seite geführter Schnitt das Lichtbündel halbirt. Die beiden Hälften desselben werden dann in dem Prisma nach entgegengesetzter Richtung abgelenkt, so dass aus demselben zwei schwach convergirende Bündel austreten, welche ebenso interferiren, wie die von den beiden Theilen des Interferenzspiegels reflectirten Strahlen. Wurde nun mit Sonnenstrahlen und einer Cylinderlinse die Interferenzerscheinung dargestellt, und durch dieselbe eine lineare Thermosäule, das heisst eine solche, an der die wirksamen Löthstellen sämmtlich in einen sehr schmalen Streifen gruppirt waren, der dann

1) *Knoblauch,* Monatsberichte der Berliner Akademie, August 1859.

den Interferenzstreifen parallel gestellt wurde, hindurchgeführt, so zeigten sich sehr viel stärkere Ablenkungen der Magnetnadel, wenn die Thermosäule sich in einem hellen Streifen, als wenn sie sich in einem dunklen Streifen befand. In dem mittlern hellen Streifen beobachtete Knoblauch eine Ablenkung von $1^0,2$, in den dunklen daneben nur $0^0,25$.

Sehr viel deutlicher und bequemer lässt sich die Interferenz der strahlenden Wärme zugleich mit der Beugung derselben beobachten. Die Beugung der Wärme jedoch ohne Interferenz wurde zuerst von Knoblauch beobachtet[1]). Er liess zu dem Ende die durch einen Heliostaten stets in derselben Richtung erhaltenen Sonnenstrahlen durch einen verticalen von zwei geschärften Stahlschneiden gebildeten $3^{cm},2$ langen Spalt hindurchgehen, der mittels einer Mikrometerschraube beliebig erweitert oder verengert werden konnte. Parallel der Spaltebene konnte eine lineare Thermosäule in horizontaler Richtung mit einer Mikrometerschraube durch das hinter dem Spalte sich ausdehnende Strahlenbündel hindurchgeführt werden. Die Breite des Strahlenbündels in verschiedenen Abständen von der Spaltöffnung wurde nun dadurch bestimmt, dass die Thermosäule zunächst in der einen Richtung durch das Strahlenbündel hindurchgeführt und der Punkt bemerkt wurde, an welchem die Galvanometernadel zuerst abgelenkt wurde; dann wurde die Thermosäule in entgegengesetzter Richtung durch das Strahlenbündel geführt und wieder der Punkt bemerkt, in welchem die Bewegung der Galvanometernadel begann. Der Abstand beider Punkte gab die Breite des Strahlenbündels.

Bei diesen und vielfach geänderten Versuchen zeigte sich nun stets, dass das Wärmebündel breiter war, als es vermöge der geradlinigen Ausbreitung hätte sein sollen, dass also eine Beugung der Wärme stattfand. Die Verbreiterung des Strahlenbündels war überdies in Uebereinstimmung mit den in der Optik erkannten Gesetzen der Beugung um so grösser, je schmaler der Spalt war.

Die Interferenz der Wärmestrahlen bei der Beugung durch den Rand eines einfachen Schirmes wurde von Fizeau und Foucault[2]) mit dem vorhin erwähnten Thermometer auf folgende Weise gezeigt. Das Thermometer wurde aus dem Schatten des Schirmes allmählich gegen den hellen Raum neben dem Schirme hinbewegt. Dasselbe fing an zu steigen, bevor es die geometrische Grenze des Schattens erreicht hatte; es steigt rascher, wenn es in die erste helle Franse eintritt und erreicht ein Maximum, wenn es sich am Rande dieser gegen die erste dunkle Franse hin befindet. Darauf fällt es stetig, je weiter es in den hellen Raum eindringt, wo es bald stationär wird, wenn es ausserhalb der durch die Beugung entstandenen Streifen sich befindet. Es ist also in dem ersten hellen Streifen auch ein Wärmemaximum

1) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. LXXIV.
2) *Fizeau* und *Foucault* a. a. O.

, wo die Temperatur höher ist als dort, wohin die ungebeugten elangen.

ck[1]) zeigte bald darauf, dass durch ein Gitter auch ein Wärme-spectrum erzeugt wird. Er stellte einen Beugungsapparat so auf, es zur Beobachtung der Fraunhofer'schen Beugungserscheinungen n er ein enges Gitter vor einem Fernrohr befestigte. Durch dasselbe rallel der Fernrohraxe direkte Sonnenstrahlen hindurchtreten, und n das Ocular des Fernrohrs so, dass auf einem dahinter aufgestellten n stark vergrössertes Beugungsbild erschien. Durch das Beugungs- dann die geschwärzte Kugel eines Leslie'schen Differentialthermo- durchgeführt, und die Temperaturerhöhung beobachtet, wenn die in der hellen Mitte, oder in den dunklen Feldern an deren beiden er in dem ersten Seitenspectrum befand. Bei einer Beobachtung z. B. folgende Verschiebungen der Flüssigkeitssäule in dem Leslie'-mometer. Es betrug die Verschiebung, als sich die geschwärzte nd

| | |
|---|---|
| in der weissen Mitte . . . . . | 17,07$^{mm}$ |
| „ dem dunklen Felde links . | 1,35 |
| „ „ ersten Spectrum „ . | 6,78 |
| „ „ dunklen Felde rechts | 1,35 |
| „ „ ersten Spectrum „ | 7,00. |

re Maxima und Minima gelang es Seebeck wegen Ungunst der nicht zu beobachten.

lauch[2]) gelang es, die Interferenzen bei der Beugung noch weiter en. Die von einem Heliostaten reflectirten, durch einen Spalt von eite in ein dunkles Zimmer eintretenden Sonnenstrahlen fielen in and vom Fenster auf feine Glasgitter oder solche, die auf klaren llplatten eingeritzt waren. Hinter denselben befand sich eine achro-ammellinse. Durch die entstehenden Beugungsspectra wurde dann osäule hindurchbewegt, deren vordere Oeffnung durch verschiebbare inen schmalen Spalt verwandelt werden konnte. Stets zeigten sich en hellen und dunklen Stellen des Beugungsbildes auch Maxima a der Wärme. Bei einem Bergkrystallgitter z. B. betrug die Ab-s Galvanometer

| | |
|---|---|
| in der weissen Mitte . . . . . . . . | $2^0$ |
| „ dem ersten dunklen Streifen . . | $0^0$ |
| „ „ „ Seitenspectrum . . . | $1^0,25$ |
| „ „ zweiten dunklen Streifen . | $0^0$ |
| „ „ „ Seitenspectrum . | $0^0,87$. |

---

[1]) *eck*, Poggend. Ann. Bd. LXXVII.

[2]) *blauch*, Monatsberichte der Berl. Akademie, August 1859.

Bei Anwendung eines Steinsalzgitters und einer Steinsalzlinse fand sich die Ablenkung in der Mitte gleich 17°,25, in dem ersten Seitenspectrum 3°,5, dazwischen fast gleich 0.

Die ganze Breite des Wärmebildes fand Knoblauch bei einem derartigen Versuche grösser als 600mm, während die Breite des Strahlenbündels ohne Gitter nur 2mm,5 betrug.

## §. 24.

**Polarisation und Doppelbrechung der Wärme.** Die Thatsache, dass die Wärmestrahlen Interferenzen zeigen, und dass sie gebeugt werden, beweist, dass die strahlende Wärme wie das Licht eine Wellenbewegung ist. Es fragt sich nun noch, ob wir in der strahlenden Wärme longitudinale Schwingungen vor uns haben, oder wie bei dem Lichte transversale Schwingungen. In der Optik lieferten uns die Polarisationserscheinungen den Beweis, dass das Licht aus transversalen Schwingungen bestände, die Frage über die Natur der Wärmeschwingungen fällt daher zusammen mit der Frage, ob die strahlende Wärme polarisirbar ist, oder nicht. Wir haben bei dem Lichte vorzugsweise drei Methoden kennen gelernt, um das Licht zu polarisiren, nämlich erstens doppelte Brechung, zweitens Reflexion von durchsichtigen Medien und drittens einfache Brechung. Alle drei Methoden sind von den verschiedenen Physikern zur Untersuchung angewandt, ob auch die strahlende Wärme der Polarisation fähig sei, und nach allen Methoden ist es gelungen die Wärmestrahlen zu polarisiren.

Die Polarisation der Wärme wurde zuerst von Bérard[1]) durch Reflexion von Glasspiegeln erhalten. Er stellte zu dem Ende zwei Polarisationsspiegel von unbelegtem Glase, wie zur Polarisation des Lichtes auf, und concentrirte zur Verstärkung der Wirkung der Wärmestrahlen die von dem zweiten Spiegel zurückgeworfenen Strahlen durch einen metallischen Hohlspiegel, in dessen Brennpunkt sich die geschwärzte Kugel eines Luftthermometers befand. Die Intensität der von dem zweiten Spiegel zurückgeworfenen Strahlen zeigte sich unzweifelhaft grösser, wenn die Reflexionsebenen beider Spiegel parallel, als wenn sie gekreuzt waren.

Spätere Versuche über die Polarisation der Wärme durch Reflexion gaben keine unzweideutigen Resultate, bis Knoblauch und De la Provostaye und Desains die vollkommenste Uebereinstimmung der Polarisationserscheinungen für Licht und Wärme durch einfache Reflexion zeigten. Wie wir in der Optik sahen, hängt die Menge des polarisirten Lichtes ab von dem Einfallswinkel; für einen gewissen Winkel ist sie ein Maximum, die Polarisation ist fast vollständig; wächst von da an der Einfallswinkel oder nimmt er ab, so ist das reflectirte Licht nur theilweise und um so weniger polarisirt, je mehr der Einfallswinkel von dem Polarisationswinkel verschieden ist.

1) *Bérard*, Mémoires de la société d'Arcueil. T. III. Gilbert's Ann. Bd. XLVI.

Dass eben dasselbe für die strahlende Wärme gilt, hat Knoblauch[1]) gezeigt. Auf einen Heliostaten wurde ein in der Masse schwarz gefärbter Glasspiegel gelegt, und der Spiegel nach und nach unter verschiedenen Einfallswinkeln den Sonnenstrahlen dargeboten. Die von dem Glasspiegel reflectirten Strahlen traten dann durch ein Nicol'sches Prisma, welches um das durchtretende Strahlenbündel als Axe gedreht werden konnte, und trafen schliesslich auf eine quadratische Thermosäule. Es wurde dann zuerst die Ablenkung der Galvanometernadel beobachtet, wenn die Polarisationsebene des Nicols der Reflexionsebene des Spiegels parallel war, und dann, wenn die erstere zu letzterer senkrecht war. Erstere Ablenkung gab die Intensität der reflectirten Strahlen überhaupt, letztere die Intensität der unpolarisirt reflectirten Strahlen, die Differenz beider also die polarisirt reflectirten Strahlen. Das Verhältniss dieser letztern zur Intensität der gesammten reflectirten Strahlen gab dann den Bruchtheil der in den reflectirten enthaltenen polarisirten Strahlen. Die Resultate einer solchen Versuchsreihe enthält folgende kleine Tabelle. Die Intensität der jedesmal überhaupt reflectirten Strahlen ist gleich 100 gesetzt.

Es waren in 100 überhaupt reflectirten Strahlen polarisirt bei einem Incidenzwinkel von

| | | | |
|---|---|---|---|
| 20⁰ | 0,0 | 55⁰ | 74,1 |
| 25⁰ | 11,1 | 60⁰ | 44,4 |
| 30⁰ | 40,6 | 65⁰ | 30,5 |
| 35⁰ | 66,6 | 70⁰ | 28,4 |
| 40⁰ | 66,6 | 75⁰ | 25,0 |
| 45⁰ | 69,2 | 80⁰ | 18,8 |
| 50⁰ | 69,2. | | |

Der Incidenzwinkel von 55⁰ zeigt also das Maximum der Polarisation, er würde daher als der Polarisationswinkel für die Wärme bezeichnet werden. Wie wir in der Optik sahen, ist ein Einfallswinkel von 55⁰, bei welchem die einfallenden und reflectirten Strahlen mit der reflectirenden Fläche einen Winkel von 35⁰ bilden, auch nahezu der Polarisationswinkel des Lichtes bei der Reflexion an Glas. Wärme und Licht werden also bei nahezu demselben Reflexionswinkel von Glas am vollständigsten polarisirt.

Als eine Folgerung aus den Polarisationsgesetzen erkannten wir bei dem Lichte, dass die Intensität der reflectirten Strahlen sich mit dem Einfallswinkel ändert. Bezeichnen wir die Intensität des einfallenden natürlichen Lichtes mit $J$, die des reflectirten mit $R$, ferner den Einfallswinkel mit $i$, den Brechungswinkel mit $r$, so ist[2])

$$\frac{R}{J} = \frac{1}{2}\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} + \frac{1}{2}\frac{\operatorname{tang}^2(i-r)}{\operatorname{tang}^2(i+r)}.$$

De la Provostaye und Desains[3]) haben nun gezeigt, dass genau derselbe

1) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. LXXIV.

2) Man sehe im zweiten Theile §. 72. pag. 442 ff.

3) *De la Provostaye* und *Desains*, Annales de chim. et de phys. III. Sér. T. XXVII. Poggend. Ann. Bd. LXXIV.

Ausdruck die Intensität der von Glas reflectirten Wärmestrahlen gibt. Die Anordnung der Apparate zu diesen Versuchen war ganz derjenigen in Fig. 36 dargestellten gleich. Die Metallschiene, welche die Thermosäule trug, wurde zunächst in die Verlängeruug jener gestellt, welche die Wärmequelle trug und parallel welcher die von der Wärmequelle ausgehenden Strahlen sich fortpflanzten. Die Beobachtung der Ablenkung der Galvanometernadel gab die Intensität der direkten Strahlung. Darauf wurde, wie damals beschrieben wurde, ein Glasspiegel auf den betreffenden Tisch gestellt, und die Schiene mit der Thermosäule in die Richtung der reflectirten Strahlen gestellt. Da der Abstand der Thermosäule von der Wärmequelle, oder vielmehr der von den Wärmestrahlen, bis sie auf die Thermosäule treffen, zurückgelegte Weg jetzt genau derselbe ist wie vorher, so gibt das Verhältniss der Ablenkungen am Galvanometer, hervorgebracht durch die reflectirten Strahlen und durch die direkten Strahlen, das Verhältniss der reflectirten Intensität zu derjenigen der einfallenden Strahlen. Die folgende Tabelle enthält die von De la Provostaye und Desains gegebenen Resultate für die Reflexion der Wärme an einer Glasplatte, für welche der mittlere Brechungsexponent für Licht gleich 1,52 ist. Die in der dritten Columne unter „berechnet“ angegebenen Zahlen sind die nach der soeben angegebenen Formel, unter Voraussetzung eines mittleren Brechungsexponenten 1,52 auch für die Wärmestrahlen, berechneten reflectirten Intensitäten.

| Einfallswinkel | Reflectirte Intensitäten die einfallenden gleich 100 gesetzt | |
|---|---|---|
| | beobachtet | berechnet |
| 20° | 5,03 | 5,0 |
| 30 | 6,12 | 6,1 |
| 40 | 8,08 | 8,1 |
| 50 | 11,66 | 11,7 |
| 60 | 17,99 | 18,3 |
| 70 | 30,6 | 30,8 |
| 75 | 40,7 | 40,8 |
| 80 | 55,1 | 54,6. |

Wie man sieht, stimmen die beobachteten Intensitäten der reflectirten Wärme vollständig mit den berechneten überein, ein Beweis, dass die Polarisationsgesetze durch Reflexion für Wärme und Licht dieselben sind.

Auch Knoblauch hat experimentell nachgewiesen[1]), dass die Intensität der reflectirten Wärme mit dem Einfallswinkel wächst.

Als eine weitere Folge aus den Gesetzen der Polarisation durch Reflexion haben wir gesehen[2]), dass auch durch einfache Brechung das Licht polarisirt wird, und zwar, dass die Menge des polarisirten Lichtes in dem gebrochenen

1) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. LXXIV.
2) Man sehe im zweiten Theile §. 72. p. 446 ff.

genau gleich ist der Menge des polarisirten Lichtes im reflectirten Lichte. Die Polarisationsebene des gebrochenen Lichtes ist senkrecht zu derjenigen des reflectirten Lichtes. Dass auch die Wärme durch einfache Brechung polarisirt wird, ist zuerst von Forbes[1]) und Melloni[2]) durch Anwendung von Glimmerblättchen gezeigt worden; später haben Knoblauch und De la Provostaye und Desains dieselbe bei Anwendung von Glasplatten nachgewiesen und gezeigt, dass dieselben Rechnungen wie beim Licht die Menge der polarisirten Wärme in der gebrochenen zu berechnen gestatten.

Knoblauch[3]) liess die von einem Heliostaten reflectirten Sonnenstrahlen durch einen Satz dünner planparalleler Glasplatten und dann durch ein Nicol'sches Prisma treten. War dann die Polarisationsebene des Nicol der Reflexionsebene parallel, so zeigte die Thermosäule die geringste Intensität der Strahlen, war sie zu derselben senkrecht, die grösste Intensität. Daraus folgt, dass die Polarisationsebene der gebrochenen Wärme senkrecht ist zu derjenigen der reflectirten Wärme; denn bei der reflectirten Wärme zeigte sich die geringste Intensität, wenn die Polarisationsebene des Nicol senkrecht war zu der Reflexionsebene. Wie ferner das gebrochene Licht um so vollständiger polarisirt ist, je mehr Platten es durchsetzt hat, so auch die Wärme, und ebenso zeigt sich gerade wie beim Licht, dass die Menge der polarisirten Wärme zunimmt, je grösser der Einfallswinkel der Strahlen ist. Folgende Beobachtungen von Knoblauch beweisen diese Sätze. Die Wärme wurde durch einen Glassatz polarisirt, durch einen Nicol analysirt; die Intensität der den Nicol durchdringenden Strahlen, wenn seine Polarisationsebene senkrecht zur Reflexionsebene war, ist gleich 100 gesetzt; die Menge der polarisirten Wärme ist gleich der Differenz der den Nicol durchdringenden Strahlen, wenn die Polarisationsebene desselben zur Reflexionsebene senkrecht oder ihr parallel ist.

| Einfallswinkel | Menge der polarisirten Wärme bei Anwendung eines Glassatzes von | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 3 Platten | 6 Platten | 9 Platten | 12 Platten |
| 0° | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 20° | 9,6 | 17,4 | 30,0 | 43,8 |
| 40° | 21,6 | 52,5 | 63,3 | 70,0 |
| 60° | 36,2 | 80,9 | 96,4 | 100,0 |

De la Provostaye und Desains[4]) haben die Uebereinstimmung in dem Verhalten von Licht und Wärme noch deutlicher gezeigt. Sie berechneten

1) *Forbes*, Philosophical Magazin. III. Sér. Vol. VI. Poggend. Ann. Bd. XXXV.

2) *Melloni*, Ann. de chim. et de phys. T. LXV. Poggend. Ann. Bd. XXXVII und XLIII.

3) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. LXXIV.

4) *De la Provostaye* und *Desains*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXX. Poggend. Ann. Ergänzungsband III.

nach den in der Lehre vom Licht entwickelten Gleichungen, und u
nahme eines Brechungsexponenten 1,52 die Intensität der durch 1,
Glasplatten hindurchgehenden Wärme, wenn dieselbe entweder der
ebene parallel, oder wenn sie zu ihr senkrecht polarisirt ist, oder w
selben keine Polarisation ertheilt ist. Mit den Resultaten der Rechnu
dann die Beobachtung verglichen, indem die Experimentatoren dur
Nicol polarisirte oder natürliche leuchtende Wärme durch die entspr
Glasplatten gehen liessen und die Intensität der durchgelassenen Wärm
Summe der Intensitäten der reflectirten und durchgelassenen Wärme ve
Folgende Tabelle enthält die von diesen Physikern erhaltenen Resulta

| Einfallswinkel | Wärme in der Einfallsebene polarisirt<br>Intensität der durchgelassenen Strahlen | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 Platte | | 2 Platten | | 3 Platten | | 4 Pl |
| | beobacht. | berechn. | beobacht. | berechn. | beobacht. | berechn. | beobacht. |
| 50° | — | — | — | — | 0,586 | 0,583 | — |
| 60° | 0,706 | 0,705 | 0,542 | 0,544 | 0,439 | 0,444 | 0,396 |
| 70° | 0,541 | 0,544 | 0,370 | 0,374 | 0,282 | 0,285 | — |
| | Wärme senkrecht zur Einfallsebene polarisirt | | | | | | |
| 70° | — | — | — | — | 0,775 | 0,788 | — |
| 75° | 0,802 | 0,806 | 0,676 | 0,675 | 0,581 | 0,581 | — |
| | Unpolarisirte Wärme | | | | | | |
| 0° | 0,92 | 0,92 | 0,855 | 0,857 | 0,80 | 0,80 | 0,73 |

Aus den Thatsachen, dass die strahlende Wärme durch Refle
Brechung der Polarisation fähig ist, muss man nun, wenn man sic
physikalischen Grund der Doppelbrechung des Lichtes erinnert, so
Schluss ziehen, dass in doppelbrechenden Krystallen auch die Wärm
gebrochen, dass sie somit auch durch Doppelbrechung polarisirt werd
In den vorhin angeführten Versuchen von Knoblauch, welcher die
wärme durch einen Nicol polarisirte, liegt auch schon der experime
weis dafür, dass die Wärme im Kalkspath in zwei Strahlen zertheilt w
dass der eine dieser Strahlen an der Canadabalsamschicht total reflect

Die Polarisation durch Doppelbrechung wurde zuerst von Forbe
gewiesen, indem er zeigte, dass eine Turmalinplatte die Wärme p
Dabei glaubte er jedoch eine wesentliche Verschiedenheit zwischen L
Wärme darin zu erkennen, dass nicht alle Wärmestrahlen einer Pol
fähig wären, oder dass ein Turmalin die Wärmestrahlen verschiedene

1) *Forbes*, Philosoph. Mag. Sér. III. Vol. VI. Poggend. Ann. Bd. X
Bd. XLV.

n verschiedenem Grade polarisire. Melloni[1]) wies indess durch eine genauere Untersuchung nach, dass dieser Unterschied nicht vorhanden sei, dass derselbe vielmehr seinen Grund in den Absorptionsverhältnissen des Turmalin habe. Eine parallel der Axe geschnittene Turmalinplatte liefert bekanntlich ein polarisirtes Strahlenbündel dadurch, dass das eine der beiden Bündel, in welche das eintretende durch Doppelbrechung zerlegt wird, in dem Turmalin absorbirt wird. Turmaline nun, welche das eine der leuchtenden Strahlenbündel absorbiren, halten keineswegs immer auch das eine Wärmestrahlenbündel zurück, wenn es nicht leuchtend ist. In dem Falle kann aber, da beide austretenden Bündel einander parallel nach dem Austritte aus dem Turmalin sich fortpflanzen, in der aus demselben ausgetretenen Wärme sich keine Polarisation zeigen.

Die Doppelbrechung selbst gelang es Knoblauch später direkt zu zeigen[2]), indem er die von einem Heliostaten reflectirten Wärmestrahlen der Sonne durch ein Kalkspathrhomboeder treten liess, welches eine Dicke von $2^{cm},05$ hatte. Da er das in den Kalkspath eintretende Strahlenbündel sehr schmal genommen hatte, so zerfielen die Lichtstrahlen in zwei vollkommen getrennte Strahlengruppen. Wurde nun eine lineare Thermosäule mit einer Mikrometerschraube, $4^{cm}$ hinter dem Kalkspath durch die Strahlenbündel hindurchgeschoben, so zeigten sich zwei durch einen kältern getrennte warme Räume. In dem ersten hellen Strahlenbündel wich die Nadel des Galvanometers auf $20^0,5$ ab, sie kehrte dann, wenn die Thermosäule voran geschoben wurde, auf $5^0$ zurück, und wurde in dem zweiten Strahlenbündel auf $20^0,75$ abgelenkt. Die beiden Strahlenbündel hatten also wie diejenigen der leuchtenden Strahlen gleiche Intensität. Wie sich Knoblauch ferner überzeugte, wurde das ausserordentliche Bündel stets im Hauptschnitt verschoben, denn drehte man den Krystall um die einfallenden Strahlen als Axe, so wurde das ausserordentlich gebrochene Bündel mit gleicher Geschwindigkeit um das ordentlich gebrochene gedreht. Ferner war das ausserordentliche Bild senkrecht zum ordentlichen und letzteres im Hauptschnitt des Krystalles polarisirt, kurz die Doppelbrechung der Wärme war vollständig derjenigen des Lichtes analog.

Schon früher hatte Forbes[3]) die Doppelbrechung der Wärme durch einen interessanten Versuch gezeigt, der zugleich bewies, dass die Fresnel-Arago'schen Gesetze über die Interferenz des polarisirten Lichtes ganz ebenso für die Interferenz der polarisirten Wärme gelten. Wird nämlich ein Glimmerblättchen, welches den natürlichen Spaltungsflächen, also der Ebene der optischen Axen parallel geschnitten ist, zwischen die gekreuzten Nicols des Polarisationsapparates gebracht, so wird in Folge der Doppelbrechung des Lichtes in demselben und der Interferenz der polarisirten Strahlen das Gesichtsfeld

1) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. XXXIX.
2) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. LXXIV.
3) *Forbes*, Poggend. Ann. Bd. XXXV u. LXV.

wieder erhellt, sobald die Elasticitätsaxen des Glimmers nicht mit den Polari sationsebenen des Nicols zusammenfallen; es wird am hellsten, wenn die Axe mit diesen Ebenen Winkel von 45° bilden. Gleiches fand Forbes, als er ei Glimmerblättchen in seinen Wärmepolarisationsapparat einschaltete; die Er wärmung stieg bei Drehung des Glimmerblättchens stetig, bis die Axen de Elasticität mit den Polarisationsebenen des Apparates Winkel von 45 bildeten.

Ausführlicher hat vor Kurzem Knoblauch die Interferenz der polarisirte Wärmestrahlen untersucht[1]), und dabei gezeigt, dass die Gesetze derselbe mit denen der Interferenz polarisirter Lichtstrahlen die gleichen sind. Bring man zwischen zwei Nicol'sche Prismen ein dünnes Blättchen eines zweiaxige Krystalls, so hängt die Färbung eines solchen Blättchens ab von der Dick desselben, von der Lage der in der Ebene des Blättchens liegenden Elasticitäts axen gegen die Polarisationsebene der beiden Nicols, und von der Stellun der Hauptschnitte der Nicols gegen einander. Bildet die Axenrichtung de Blättchens mit den Hauptschnitten des Nicols Winkel von 45°, so ist di Färbung am reinsten, und dreht man dann die Nicols aus der parallelen in di gekreuzte Stellung, so geht die Farbe des Blättchens durch weiss in di complementäre über.

Den Nachweis eines ebensolchen Verhaltens der Wärmestrahlen führt Knoblauch, indem er die aus der Interferenz von Glimmer und Gypsblättche resultirenden Strahlen durch verschiedene diathermane Substanzen hindurch gehen liess, und die Wärmemengen verglich, welche diese Substanzen durch dringen können. Die durch einen Heliostaten in ein Zimmer reflectirte Wärmestrahlen liess er zunächst direct, dann nach Zwischensetzung zwei Nicols und eines vor dem ersten aufgestellten Gypsblättchens durch ver schiedene Gläser auf die Thermosäule fallen, um so die Menge der Wärme z bestimmen, welche die verschiedenen Substanzen durchsetzte, ohne dass ein Interferenz der Strahlen stattfinden konnte. So ergab sich zunächst, dass vo einer gleich 100 gesetzten Menge von Sonnenstrahlen hindurchgingen durc

| diatherm. Subst. | vor dem Durchgange | nach dem Durchgange durch | | |
|---|---|---|---|---|
| | | die Nicols | Gyps | Nicols und Gyps |
| rothes Glas . . . | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 |
| gelbes Glas . . . | 45,0 | 45,0 | 45,0 | 45,0 |
| blaues Glas . . . | 24,5 | 24,5 | 24,5 | 24,5. |

Gegenüber den durch die drei Gläser hindurchgehenden Wärmestrahlen übte somit der Gyps keine auswählende Absorption aus. Zeigte sich nun nach Einschalten von Gypsblättchen zwischen die Nicols, dass die Sonnenstrahlen

[1]) ...blauch, Poggend. Ann. Bd. CXX[illegible]XI.

in andern Mengen die drei Gläser durchsetzten, so folgte, dass durch die Interferenz der im Gyps doppelt gebrochenen Strahlen die durch die verschiedenen Gläser hindurchgehenden Strahlen in verschiedener Weise geschwächt sind, somit, dass durch Interferenz eine Wärmefärbung eingetreten war. In folgender Tabelle ist eine Anzahl der Beobachtungen Knoblauch's an Gypsblättchen zusammengestellt; die Dicke der Gypsblättchen wurde durch Zusammenlegen von solchen, welche den mittlern Strahlen eine Phasendifferenz von $^1/_4$ Wellenlänge gaben, geändert. Die Axenrichtung der Gypsblättchen bildete mit der Polarisationsebene des untern Nicols immer einen Winkel von 45°.

| Diathermane Körper | Verhältniss der Wärmemenge, welche auf die diathermanen Körper auffällt und derjenigen, welche durch dieselben hindurchgeht nach Einschaltung von Gyps bei dem Gangunterschiede in Wellenlängen. | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | von $^1/_4$ bis $^{10}/_4$ | $^2/_4$ | | $^4/_4$ | | $^6/_4$ | | $^8/_4$ | | $^{10}/_4$ | |
| | zwischen den Nicols, deren Hauptschnitte geneigt waren unter | | | | | | | | | | |
| | 45° | 0° | 90° | 0° | 90° | 0° | 90° | 0° | 90° | 0° | 90° |
| optisch | farblos | röthlich | grünlich | grünlich blau | röthlich gelb | blau | gelb | gelbgrün | violett | bläulich roth | gelblich grün |
| rothes Glas | 100 : 30,0 | 40,0 | 20,0 | 20,0 | 40,0 | 28,5 | 31,5 | 35,0 | 25,0 | 33,3 | 26,7 |
| gelbes Glas | 100 : 45,0 | 57,3 | 32,7 | 30,0 | 60,0 | 50,4 | 39,6 | 50,6 | 39,4 | 45,0 | 45,0 |
| blaues Glas | 100 : 25,5 | 22,5 | 26,5 | 15,6 | 33,4 | 33,3 | 15,7 | 20,5 | 28,5 | 23,0 | 26,0 |

Die Zahlen zeigen auf das deutlichste, dass die Stellung der Nicols, welche die Gypsblättchen optisch farblos erscheinen lässt, wenn der Hauptschnitt eines Nicols mit einer der Schwingungsrichtungen im Gyps parallel ist, auch thermische Farblosigkeit bedingt; ferner, dass die Wärmefärbung bei gekreuzten Nicols stets eine andere ist als bei parallelen Nicols, so dass also ebenso wie die Lichtstrahlen auch die Wärmestrahlen dem Fresnel'schen Gesetze gemäss interferiren.

Aehnliche Beobachtungen machte Knoblauch an Glimmerblättchen, von denen er zeigte, dass sie ganz vollständig mit den Gesetzen der Undulationstheorie übereinstimmen.

## §. 25.

**Identität von Licht und strahlender Wärme.** Die bisher mitgetheilten Untersuchungen über die strahlende Wärme haben gezeigt, dass das Verhalten derselben demjenigen der Lichtstrahlen ganz analog ist, die Versuche über die Interferenz und Beugung der Wärme haben bewiesen, dass die strahlende Wärme als eine Wellenbewegung anzusehen ist, und die Versuche über die Polarisation und Doppelbrechung beweisen, dass auch die Schwingungen der Wärmestrahlen transversale sind, senkrecht zur Fort-

pflanzungsrichtung der Strahlen. Es folgt somit, dass Licht und Wärme dem Wesen nach dasselbe ist, dass beide in Transversalschwingungen des Aethers bestehen. Wie wir fernerhin sahen, sind in der Sonnenwärme Wärmestrahlen sehr verschiedener Brechbarkeit vorhanden, auch sie legen sich nach dem Durchtritt durch ein Prisma in ein Spectrum auseinander, und unter den Wärmestrahlen sind mehrere Gruppen, welche ganz dieselbe Brechbarkeit besitzen, als gewisse Gruppen der Lichtstrahlen; das Wärmespectrum der Sonne beginnt in dem dunklen Raume und reicht bis in das Blaue; ja fast bis zur Grenze des Lichtspectrums lassen sich Wärmewirkungen nachweisen. Weiterhin sahen wir dann, dass nach den Versuchen von Masson und Jamin, sowie von R. Franz die Wärmewirkungen der leuchtenden Strahlen sich nicht von den Lichtwirkungen trennen lassen, dass die leuchtenden Wärmestrahlen durch farblos durchsichtige Körper ebenfalls ohne merkliche Schwächung hindurchzugehen vermögen; dass die Wärmewirkungen, welche die einzelnen farbigen Gruppen der Sonnenstrahlen begleiten, in farbigen Medien ganz ebenso geschwächt werden, wie das Licht; kurz wir sahen, dass in den leuchtenden Strahlen Licht und Wärme nicht von einander getrennt werden können.

Aus allem dem sind wir berechtigt zu schliessen, dass Licht und Wärme überhaupt identisch sind, dass bei der leuchtenden Wärme zunächst es ganz dieselben Schwingungen sind, welche die Netzhaut des Auges treffend, die Empfindung des Lichtes bewirken und sonst die Hautnerven treffend, uns die Empfindung der Wärme geben. Wie die verschiedenen Lichtarten sich durch ihre Oscillationsdauer oder Wellenlänge unterscheiden, so auch die verschiedenen Arten der Wärme; die Wellenlänge der dunklen Strahlen von geringster Brechbarkeit ist die grösste, diejenige der leuchtenden brechbarsten Wärme ist die kleinste. Wie die Intensität des Lichtes abhängt von der Grösse der Amplitude, so auch die Intensität der Wärmestrahlen. Die Intensität derselben ist der lebendigen Kraft der Aetherschwingungen proportional. Da wir nun die Wärmewirkung der Strahlen sehr viel genauer messen können als die Lichtwirkung, so folgt, dass uns die Versuche über die Wärmevertheilung im Sonnenspectrum viel genauern Aufschluss über die lebendige Kraft der einzelnen Schwingungen geben als die Beurtheilung der Lichtstärke der einzelnen Farben.

Wir sahen nun früher, dass das Maximum der Wärmewirkung im Sonnenspectrum in dem dunklen Raum des Spectrums auf der Seite des Rothen liegt, und dass von da ab mit der stärkern Brechbarkeit der Strahlen auch die Intensität der Wärme abnimmt. Darin sehen wir den Beweis für die im zweiten Theile Seite 305 ausgesprochene Behauptung, dass die Stärke der Lichtempfindung keineswegs allein von der objectiven Lichtstärke abhängig ist, sondern dass auf die Beurtheilung der Lichtintensität wesentlich die Oscillationsdauer von Einfluss ist. Denn die grösste Helligkeit liegt für unsere Empfindung entschieden im gelben Theile des Spectrums.

Man könnte nun gegen die behauptete Identität von Wärme und Licht noch den Einwurf erheben, dass dann die Wärmestrahlen, welche weniger brechbar sind als das Roth, nicht unsichtbar sein dürften, da doch bei ihnen die lebendige Kraft der Aetherschwingungen der viel stärkern Wärmewirkung gemäss sehr viel grösser ist als im sichtbaren Spectrum. Darauf kann jedoch zunächst erwidert werden, dass die lebendige Kraft der Aetherschwingungen in den dunklen Wärmestrahlen keineswegs in dem Verhältniss der grössern Wärmewirkung derselben grösser ist als in den sichtbaren Strahlen. Denn die grössere Wärmewirkung der dunklen Strahlen hat zum grossen Theil ihren Grund darin, dass die Strahlen grösserer Wellenlänge von dem Prisma weniger zerstreut werden. Der Brechungsexponent der verschiedenen Wellen nimmt nämlich nicht in demselben Verhältnisse ab, wie die Wellenlängen wachsen, sondern viel langsamer, er nähert sich für zunehmende Wellenlängen immer mehr einer, je nach der Prismensubstanz verschiedenen constanten Grösse, unter welche er nicht herabsinken kann [1]). Daraus folgt dann, dass die dunklen Strahlen des Spectrums bei gleichem Unterschiede der Wellenlänge sich über einen viel kleinern Raum ausbreiten, dass also eine Thermosäule bei gleicher Breite in dem dunklen Theile des Spectrums viel mehr Strahlen aufnimmt als im hellen, und zwar um so mehr, als sie in den Raum hineinrückt, in welchem Strahlen grösserer Wellenlänge sich finden.

Weiter aber ergibt sich aus mehrfachen Versuchen, dass die Augenmedien für die dunklen ultrarothen Strahlen nur wenig diatherman sind. Zunächst folgt das aus den Versuchen, welche Brücke [2]) gemeinschaftlich mit Knoblauch angestellt hat. Sie wandten zu ihren Versuchen ein Ochsenauge an; Hornhaut, Glaskörper und Linse desselben wurden in eine Röhre gefasst, und dann durch dieses vollkommen durchsichtige System die von einem Heliostaten reflectirten Sonnenstrahlen auf eine Thermosäule geleitet. Dieselben brachten an dem Galvanometer eine Ablenkung von 26°—30° hervor. Darauf wurde die Vorderfläche der Hornhaut und die Hinterfläche der Linse, welche die Grenzflächen des Systems bildeten, über einer Terpentinflamme mit einer dichten Russschicht überzogen, und neuerdings ein Bündel Sonnenstrahlen durch das jetzt undurchsichtige System auf die Thermosäule geleitet. Es zeigte sich keine Ablenkung der Galvanometernadel. Daraus folgt, dass jetzt keine Strahlen durch das Ochsenauge hindurchgegangen waren. Da nun aber die Russschicht nur für die hellen, nicht für die dunklen Strahlen undurchgängig ist, so folgt, dass die dunklen Strahlen die Medien des Ochsenauges nicht zu durchdringen vermochten. Als nun aber die Russschicht wieder

1) Man sehe im 2. Bande Seite 141, wo gezeigt ist, dass das constante Glied der Cauchy'schen Dispersionsformel oder der Werth $\frac{n_0}{\sqrt{2}}$ in der Formel von Christoffel diese Grenze geben.

2) *Brücke,* Poggend. Ann. Bd. LXIX.

vorsichtig abgenommen war, erfuhr bei einem gleichen Versuch die Nadel des Galvanometers dieselbe Ablenkung von $26^0$—$30^0$. Da somit die Medien des Auges durch das Berussen keine Aenderung erfahren hatten, so folgt, dass die dunklen überrothen Strahlen nicht zur Netzhaut gelangen. Man darf indess aus diesem Versuche nicht schliessen, dass die Grenze der Durchgängigkeit der Strahlen durch die Medien des Auges gerade mit der Grenze der Sichtbarkeit zusammenfällt; das ist nach Versuchen von Franz[1]) und von Janssen[2]) in der That nicht der Fall. Franz hat vielmehr direct gezeigt, dass auch die ultrarothen Strahlen bis zur vierten dunklen Zone die Medien des Auges zu durchdringen vermögen, und zwar die Strahlen der ersten dunklen Zone in nur wenig geringerm Maasse als die rothen Strahlen; Janssen verglich die Diathermansie der Augenmedien mit der des Wassers und fand dieselbe vollständig gleich. Vom Wasser hat aber Melloni[3]) früher gezeigt, dass es für die dunklen Strahlen nicht vollständig adiatherman ist.

Es ergibt sich somit, dass von den dunklen Strahlen überhaupt nur wenig zur Netzhaut dringt; erwägt man nun, dass die Netzhaut für die Schwingungen grösserer Dauer als die des gelben Lichtes unempfindlicher ist als für letztere, und dass diese Unempfindlichkeit rasch zunimmt, wenn man sich der Grenze des Rothen nähert, so kann es nicht auffallend erscheinen, dass wir die ultrarothen Strahlen im Auge nicht mehr empfinden.

Wir sind daher berechtigt Licht und Wärme für identisch zu halten, für zwei verschiedene Wirkungen einer und derselben Ursache, und zwar im wesentlichen nur insofern für verschiedene Wirkungen, als sie je nach den verschiedenen Punkten des Nervensystems, welche sie treffen, von uns verschieden empfunden werden. Licht und strahlende Wärme sind nur Wellenbewegungen des Aethers; treffen die Stösse des bewegten Aethers bei nicht zu grosser Schwingungsdauer die Netzhaut des Auges, so empfinden wir sie als Licht.

## §. 26.

**Emission der Wärme.** In dem Bisherigen haben wir die strahlende Wärme für sich betrachtet, und ihr Verhalten gegen andere Körper nur insoweit ins Auge gefasst, als sie selbst dadurch eine Veränderung ihrer Richtung oder ihrer Zusammensetzung erfuhr. Es erübrigt jetzt noch, dass wir das Verhältniss der strahlenden Wärme zu den Körpern, von denen sie ausgeht, und zu denen, auf welche sie trifft, und von welchen sie zum Theil festgehalten wird, also die Emission und Absorption derselben untersuchen. Wir beginnen mit der Untersuchung der Emission der Wärme.

1) *Franz*, Poggend. Ann. Bd. CXV.
2) *Janssen*, Ann. de chim. et de phys. III. Série. T. XL.
3) *Melloni*, Ann. de chim. et de phys. T. XLVIII. Poggend. Ann. Bd. XXIV. p. 645.

Wir wissen nach dem Frühern, dass alle Körper Wärme ausstrahlen, und dass die von den verschiedenen Körpern ausgestrahlte Wärme verschieden ist nach ihrer Qualität und nach ihrer Quantität, dass die verschiedenen Körper Wärme verschiedener Art und verschiedener Intensität ausstrahlen. Wir haben daher zu untersuchen, erstens von welchen Umständen die Intensität der ausgestrahlten Wärme irgend einer Art abhängt, und was die Verschiedenheit der ausgesandten Wärme ihrer Art nach bedingt.

Denken wir uns zunächst einen Körper, dessen Temperatur so niedrig ist, dass er nur dunkle Wärme aussendet; ohne merklichen Fehler wird man dann annehmen können, dass bei Veränderungen der Temperatur, welche natürlich immer innerhalb enger Grenzen eingeschlossen sein sollen, nur die Intensität der von ihm ausgesandten Strahlen sich ändert, nicht aber die Qualität derselben.

Wie wir nun schon mehrfach sahen, ändert sich dann die Intensität oder die Quantität der von der Flächeneinheit zunächst in normaler Richtung ausgesandten Strahlen mit der Temperatur des Körpers und mit der Temperatur der Umgebung, oder vielmehr mit der Temperaturdifferenz des betrachteten Körpers und seiner Umgebung. Bezeichnen wir nun diese Temperaturdifferenz mit $t$, so wird man immer, welches auch die Function ist, welche die abgegebene Wärmemenge und die Temperaturdifferenz verknüpft, die bei der Temperaturdifferenz $t$ von der Flächeneinheit in normaler Richtung ausgestrahlte Wärmemenge $q$ darstellen können durch die Reihe

$$q = e \,.\, t + e' t^2 + e'' t^3 + \ldots\ldots$$

Von einem Körper zum andern werden sich dann unter sonst gleichen Umständen die Constanten $e$, $e'$ . . der Reihe ändern.

Hat der betrachtete Körper nun die Oberfläche $S$, so wird die von dem ganzen Körper in den von den einzelnen Stellen zur Oberfläche normalen Richtungen ausgesandte Wärmemenge der Grösse der Oberfläche proportional sein, somit sich darstellen lassen durch

$$q' = S\,(et + e' t^2 + \ldots .).$$

Nimmt man nun an, was für kleine Werthe von $t$ jedenfalls gestattet ist, dass die Glieder mit höhern Potenzen von $t$ als der ersten, nur einen verschwindend kleinen Werth haben, so wird

$$q' = Se\,t.$$

Die Constante $e$ bedeutet dann, wie man sieht, jene Wärmemenge, welche die Flächeneinheit des betrachteten Körpers in normaler Richtung aussendet, wenn seine Temperatur um $1^0$ höher ist als diejenige seiner Umgebung. Man nennt sie das Emissionsvermögen des Körpers in normaler Richtung.

In einer andern Richtung sendet dann der Körper weniger Wärme aus. Nach dem früher mitgetheilten Gesetze und nach den Versuchen von Melloni ist die von einer Fläche nach einer andern Richtung als der Normalen ausgesandte Wärmemenge dem Cosinus des Ausstrahlungswinkels proportional,

nach einer Richtung, welche mit der Normalen den Winkel $\varphi$ bildet, ist als die ausgestrahlte Wärmemenge

$$q'' = S\, e\, t\, .\, \cos \varphi.$$

Um nun die Wärmemenge zu erhalten, welche der Körper überhaup durch Strahlung an seine Umgebung verliert, müssen wir die Summe bilde aller jener Wärmemengen, welche derselbe nach den verschiedenen Richtunge des Raumes ausstrahlt. Dieselbe wird demnach sein

$$\Sigma q'' = Q = \Sigma S\, e\, t\, .\, \cos \varphi,$$

wo das Zeichen $\Sigma$ bedeutet, dass wir für jeden Ausstrahlungswinkel $\varphi$ da Glied $S\, e\, t \cos \varphi$ bilden und alle diese einzelnen Glieder summiren müssen In dieser Summe ist allen Gliedern das Produkt $S\, e\, t$ gemeinsam, wir könne sie daher schreiben

$$Q = S\, e\, t\, .\, \Sigma \cos \varphi.$$

Die Summe $\Sigma \cos \varphi$ ist nun jedenfalls eine für alle Körper und für all Temperaturen, oder überhaupt durchaus constante Grösse. Bezeichnen wir si mit $k$, so wird

$$Q = S\, .\, k\, .\, e\, .\, t,$$

und setzen wir $ke = E$, so wird

$$Q = S\, .\, E\, .\, t.$$

Wie man sieht, bedeutet hierin $E$ jene Wärmemenge, welche die Einhei der Fläche des betrachteten Körpers überhaupt aussendet, wenn seine Tempe ratur um $1^0$ höher ist als diejenige seiner Umgebung. Man bezeichnet dieselb als das totale Emissionsvermögen oder auch schlechthin als das Emissions vermögen des Körpers.

Um die Intensität der von einem Körper ausgesandten Wärmestrahlen oder die von ihm bei einem Temperaturüberschuss $t$ abgegebene Wärmemenge zu bestimmen, bedarf es demnach der Kenntnis seines Emissionsvermögens und zwar für jede einzelne Wärmeart, da wie erwähnt es wenigstens möglich ist, dass dasselbe für die verschiedenen Wärmearten verschieden ist. Man hat sich indess bisher im allgemeinen begnügt, die Intensität der von gleich grossen Flächen verschiedener Substanzen bei gleicher Temperaturdifferenz i in normaler Richtung ausgehenden Wärmestrahlen zu vergleichen und somit den mittlern Werth des Emissionsvermögens der Körper für die verschiedenen Strahlen zu vergleichen. Dadurch vergleichen wir zugleich das mittlere Gesammtemissionsvermögen; denn bezeichnen wir die Emissionsvermögen in normaler Richtung bei zwei verschiedenen Körpern mit $e$ und $e'$, die Emissions vermögen überhaupt mit $E$ und $E'$, so ist

$$\frac{E}{E'} = \frac{ke}{ke'} = \frac{e}{e'}.$$

Der Erste, welcher in dieser Weise das Emissionsvermögen verschiedener Substanzen mit demjenigen einer mit Russ überzogenen Fläche verglich, war

Leslie[1]). Er stellte vor einem Hohlspiegel einen mit kochendem Wasser gefüllten Metallwürfel auf, dessen eine Seite mit Russ, und dessen andere verticale Seiten mit jenen Substanzen überzogen waren, deren Emissionsvermögen mit demjenigen des Russes verglichen werden sollten. In dem Brennpunkte des Hohlspiegels war die mit Russ bedeckte Kugel eines Differentialthermometers aufgestellt, dessen andere Kugel vor jeder Strahlung geschützt war. Durch die von dem Würfel ausgehenden, von dem Spiegel reflectirten Strahlen wurde die Thermometerkugel erwärmt, und nahm nach einiger Zeit eine constante Temperatur an, welche um eine für die verschiedenen ausstrahlenden Substanzen verschiedene Anzahl von Graden höher war als die Temperatur der Umgebung. Seien für zwei verschiedene ausstrahlende Substanzen die Temperaturerhöhungen $\tau$ und $\tau'$, so erhält man daraus das Verhältniss der Emissionsvermögen der beiden Substanzen auf folgende Art.

Wenn die Temperatur des Thermometers constant ist, so erhält sie von dem ausstrahlenden Körper ebenso viel Wärme, als sie abgibt. Ist nun $s$ die Grösse der Würfelfläche, $e$ ihr Emissionsvermögen, $t$ der Ueberschuss ihrer Temperatur über die der Umgebung, so sendet die Würfelfläche die Wärmemenge $s\,e\,t$ aus. Davon erhält der Spiegel eine gewisse von den Dimensionen und der Lage desselben abhängige Wärmemenge $m\,s\,e\,t$. Von dieser reflectirt er die Menge $r\,m\,s\,e\,t$; diese fällt auf die Kugel, welche davon die Menge $a\,r\,m\,s\,e\,t$ absorbirt. Ist nun die Temperatur des Thermometers constant und um $\tau^0$ höher geworden als die der Umgebung, so strahlt dasselbe in gleichen Zeiten ebenso viel Wärme aus, als es erhält; bezeichnet daher $E'$ das Ausstrahlungsvermögen, $\sigma$ die Oberfläche des Thermometers, so ist

$$a\,r\,m\,s\,e\,t = E'\,\sigma\,\tau.$$

Wenn nun nach Zuwendung einer andern Würfelfläche, deren normales Emissionsvermögen gleich $e'$ ist, die Temperatur des Thermometers um $\tau'^0$ höher geworden ist als die der Umgebung, so besteht gerade wie oben die Gleichung

$$a\,r\,m\,s\,e'\,t = E'\,\sigma\,\tau',$$

und daraus

$$\frac{e}{e'} = \frac{\tau}{\tau'},$$

oder die Emissionsvermögen der die Würfelflächen bedeckenden Substanzen verhalten sich direkt wie die Temperaturerhöhungen, welche das Thermometer zeigt, wenn die betreffenden Würfelflächen ihm zugewandt sind.

Die von Leslie auf diese Weise verglichenen Substanzen und das für dieselben gefundene Emissionsvermögen sind:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Russ . . . . . . . . . . | 100 | Harz . . . . . . . . . . | 96 |
| Papier . . . . . . . . . | 98 | Siegellack . . . . . . . . | 95 |

---

1) *Leslie*, Inquiry into the nature of heat. London 1804.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Crownglas | 90 | Rauhes Blei | |
| Tusche | 88 | Quecksilber | |
| Eis | 85 | Blankes Blei | |
| Mennige | 80 | Polirtes Eisen | |
| Glimmer | 80 | Zinnplatte | |
| Graphit | 75 | Gold, Silber, Kupfer | |

Die Versuche von Leslie hat Melloni[1]) durch ganz ähnliche Anordn des Versuches wiederholt, nur wandte er anstatt des Luftthermometers Thermosäule an, und beobachtete in den verschiedenen Ablenkungen Galvanometernadel direkt das Intensitätsverhältniss der Strahlungen. Die Melloni gefundenen Resultate sind folgende:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Russ | 100 | Tusche | |
| Bleiweiss | 100 | Gummilack | |
| Hausenblase | 91 | Metallfläche | |

Es muss indess erwähnt werden, dass diese Zahlen, sowohl diejenigen Leslie, als diejenigen von Melloni nur einen sehr relativen Werth haben, wie wir schon an einer andern Stelle erwähnten, die Dicke der auf die Wür fläche aufgetragenen Schichten von bedeutendem Einflusse auf die ausgestral Wärme ist, und da dieselbe bei den Metallflächen sich mit der oberflächlic Beschaffenheit derselben ändert. Die damals angeführten Versuche Melloni[2]) zeigten, dass, als die Würfelfläche mit einem Firniss überzogen w das Ausstrahlungsvermögen zunahm, bis 16 Firnissschichten die Würfelflä bedeckten; bei Russ fand sich eine Zunahme, bis 35 Schichten auf die Wür fläche aufgetragen waren. Dasselbe hat Knoblauch[3]) beobachtet, als er Seitenflächen eines Leslie'schen Würfels mit einem farblos durchsichti Firniss oder mit schwarzem undurchsichtigen Asphaltlack überzog. Um da den Zahlen einen allgemeinern Werth beilegen zu können, müsste n wissen, ob die Russschicht, mit deren Ausstrahlung die übrigen verglic wurden, und ob diejenigen Substanzen, welche als ein ähnlicher Ueber angewandt wurden, in solcher Dicke auf die Würfelflächen aufgetragen war dass das Maximum der Ausstrahlung eintrat.

Tyndall hat deshalb neuerdings[4]) das Emissionsvermögen verschiede Pulver mit einander verglichen. Tyndall wandte das Verfahren von Mell an, er brachte die Pulver auf die Seitenflächen eines mit siedendem Was gefüllten Leslie'schen Würfels und beobachtete die Ablenkungen, welche d selben aus der gleichen Entfernung der Nadel des Galvanometers ertheilten. U die Pulver in hinreichender Dicke auf dem Würfel zu fixiren, wurden d

1) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. XXXV.
2) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. LII u. LXV.
3) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. LXX.
ophical Magazin. 4. Series. Vol. XXXII.

Würfelflächen zunächst mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff bestrichen, und dann die Pulver aufgesiebt. Der Schwefelkohlenstoff verdampft schnell, und das Pulver bleibt dann in und an dem festwerdenden Schwefel haften. Es wurde so viel Pulver aufgestreut, dass die oberste Schicht ganz von Schwefel frei war; da der Schwefel äusserst diatherman ist, so tragen auch die tiefern Schichten zur Strahlung ungeschwächt bei, so dass man annehmen kann, dass hier stets das Maximum der Strahlung erreicht ist. Die den beobachteten Ablenkungen entsprechenden Strahlungen gibt folgende Tabelle.

| Substanz | Strahlung | Substanz | Strahlung |
|---|---|---|---|
| Steinsalz | 35,3 | Schwefelmolybdän | 71,3 |
| Quecksilberjodid | 39,7 | Schwefelsaurer Baryt | 71,6 |
| Schwefelmilch | 40,6 | Chromsaures Blei | 74,1 |
| Gewöhnliches Salz | 41,3 | Rothes Bleioxyd | 74,2 |
| Gelbes Quecksilberjodür | 46,6 | Schwefelcadmium | 76,3 |
| Schwefelquecksilber | 46,6 | Kupferchlorür | 76,5 |
| Jodblei | 47,3 | Kobaltoxyd | 76,7 |
| Chlorblei | 55,4 | Schwefelsaurer Kalk | 77,7 |
| Chlorcadmium | 56,5 | Kohlensaures Zinkoxyd | 77,7 |
| Chlorbarium | 58,2 | Eisenoxyd | 78,4 |
| Chlorsilber (schwarz) | 58,6 | Schwefelkupfer | 79,0 |
| Flussspath | 68,4 | Zinkoxydhydrat | 80,4 |
| Dreifach Schwefelantimon | 69,4 | Eisenoxydoxydul | 81,3 |
| Kohlensaurer Kalk | 70,2 | Schwefeleisen | 81,7 |
| Antimonoxysulphid | 70,5 | Jodkupfer | 82,0 |
| Schwefelcalcium | 71,0 | Russ | 84,0 |

Die Zahlen zeigen, dass das Emissionsvermögen der verschiedenen Pulver sehr verschieden ist, dass also nicht, wie Masson und Courtépée[1]) aus ihren Versuchen schliessen zu können glaubten, das Emissionsvermögen aller Substanzen in Form feinster Vertheilung, wie sie durch chemische Niederschläge erhalten wird, dasselbe und gleich dem des Russes sei.

Wie sehr die Beschaffenheit der Oberfläche bei einem und demselben Körper von Einfluss ist, davon überzeugt man sich leicht, wenn man von den metallischen Seitenflächen eines Würfels die eine glänzend polirt, die andere mit Schmirgel matt schleift oder sonst ritzt. Die geritzte Fläche strahlt unter sonst gleichen Umständen oft die doppelte Menge Wärme aus. Wie Melloni[2]) und später Knoblauch[3]) gezeigt haben, rührt dieser Unterschied daher, dass die Dichtigkeit oder Härte der Oberfläche des Metalls bei den geritzten Metallflächen eine andere ist, als bei den polirten. Je dichter die oberflächlichen

1) *Masson* et *Courtépée,* Comptes Rendus T. XXV. p. 936.
2) *Melloni,* Poggend. Ann. Bd. XLV.
3) *Knoblauch,* Poggend. Ann. Bd. LXX.

Schichten eines Metalles sind, um so geringer ist nämlich die ausges
Wärmemenge. Im allgemeinen ist nun mit der Bearbeitung eines M
Hämmern, Poliren, eine Verdichtung der oberflächlichen Schichten verb
ritzen hat theils eine Auflockerung der dichtern Schichten, theils ein Blo
der tiefern lockerern Schichten zur Folge, daher ist die ausgestrahlte W
menge bei den geritzten Flächen im allgemeinen grösser. Wo durch
nicht eine derartige Veränderung hervorgebracht wird, da ist auch d
fluss auf die Ausstrahlung ein anderer. Platten von Achat, Elfenbein, M
deren Oberflächen durch die Politur keine Veränderung der Dicl
erfahren, zeigen auch keinen Unterschied in der Wärmestrahlung, je n
die Oberfläche polirt und geritzt ist. Melloni stellte vier Platten von
Silber her, zwei stark gehämmert, und zwei gegossen. Die Platten
sämmtlich mit Bimstein und Kohle, aber ohne Hammer und Glättstahl
und darauf zwei von ihnen mit grobem Schmirgelpapier stark nacl
Richtung gerieben. Die Platten wurden dann zu einem Würfel auf
lischem Boden zusammengelöthet, und das Gefäss mit kochendem
gefüllt. Jede der vier Silberflächen wurde dann folgeweise gegen die T
säule gedreht; es zeigten sich folgende Ablenkungen der Galvanomete

| | | |
|---|---|---|
| $10^0$ | bei der | gehämmerten polirten Seite |
| $18^0$ | „ „ | gehämmerten geritzten „ |
| $13^0,7$ | „ „ | gegossenen polirten „ |
| $11^0,3$ | „ „ | gegossenen geritzten „ |

Bei der weichen, nicht gehämmerten Platte, war also der Einfl
Ritzens gerade der entgegengesetzte; das Ritzen mit Schmirgel verri
das Ausstrahlungsvermögen. Es stimmt das vollständig mit dem erw
Satze überein, da in dem weichen Silber das Ritzen mit dem harten Sch
jedenfalls eine Compression der Oberfläche zur Folge hatte.

Gleiche Resultate erhielt Knoblauch mit Blei- und Kupferplatten.

Es kann nach alledem nicht auffallend erscheinen, wenn andere Beol
andere Resultate bei Untersuchung und Vergleichung des Emissionsvern
mit dem des Russes finden. De la Provostaye und Desains z. B. erl
andere Werthe [1]), als die Temperatur der Metalle $120^0$ betrug; indess be
ihre Resultate in ausgezeichneter Weise den Melloni'schen Satz über de
fluss der oberflächlichen Dichtigkeit der Metalle. Sie erhielten z. B
Emissionsvermögen des Russes gleich 100 gesetzt, dasselbe für

| | |
|---|---|
| Platin . . . . . . . . . . . . . | 10,8 |
| gewalztes Platin . . . . . . . . . . | 10,74 |
| Dasselbe mit dem Polirstahl geglättet . . . | 9,09 |
| Silber matt auf Kupfer niedergeschlagen . . | 5,37 |
| Dasselbe geglättet . . . . . . . . . | 2,10 |
| Gediegenes Silber gewalzt . . . . . . . | 2,94 |

1) *De la Provostaye* und *Desains*, Comptes Rendus T. XXII.

| | |
|---|---|
| Dasselbe geglättet . . . . . . . . . . | 2,38 |
| Blattgold . . . . . . . . . . . . . | 4,28 |
| Kupfer . . . . . . . . . . . . . . . | 4,9. |

Jede Verdichtung der Oberfläche erzeugt eine Verminderung der Ausstrahlung.

Unsere Kenntniss über den Unterschied der von rauhen und glatten Metallflächen ausgestrahlten Wärme ist wesentlich erweitert durch die Untersuchung von Magnus[1]) über die von glattem und platinirtem Platin ausgesandte Wärmemenge, indem Magnus gezeigt hat, dass wesentlich die Intensität der dunklen Wärmestrahlen durch das Ueberziehen einer Platinfläche mit Platinmoor vermehrt wird.

Um die von glattem und rauhem Platin ausgestrahlten Wärmemengen zu vergleichen, benutzte Magnus zunächst die Methode der Durchstrahlung, indem er das Verhältniss der durch verschiedene diathermane Substanzen hindurchdringenden Wärme aufsuchte. Die Platinplatten waren zu dem Ende in der nichtleuchtenden Flamme eines Bunsen'schen Brenners aufgehängt, und dann durch mit engen Oeffnungen versehene zwischen der Flamme und der Thermosäule aufgestellte Schirme bewirkt, dass nur von den Platinflächen aus Wärme auf die Thermosäule strahlte. Die Platinbleche waren von gleicher Grösse, und die der Thermosäule zugewandte Seite des einen durch allmähliches Ueberstreichen mit Platinsalmiak platinirt, nachdem man sich vorher überzeugt hatte, dass die Wirkung beider Platten, so lange beide glatt waren, auf die Thermosäule die gleiche war. Die dann nach dem Platiniren beobachtete Verstärkung der Ausstrahlung war dann zweifellos Folge des Platinirens, also des Rauhmachens der ausstrahlenden Fläche. Die Ausstrahlung stieg auf das Doppelte. Bei den meisten der von Magnus angewendeten diathermanen Platten zeigte sich dann, dass von der glatten und rauhen Fläche derselbe Bruchtheil die Platten durchsetzte, so dass wenn $J$ die von der glatten Fläche ausgestrahlte, $i$ die die diathermane Substanz durchsetzende Wärmemenge ist, und $J_{,}$ und $i_{,}$ dasselbe für die rauhe Fläche bedeuten,

$$\frac{i}{J} = \frac{i_{,}}{J_{,}}$$

war. Nur als Platten von Alaun angewandt wurden, zeigten sich die hindurchgegangenen Wärmemengen sehr verschieden und zwar so, dass die absolute Menge der von der rauhen Platte herkommenden und durch die Alaunplatten hindurchgehenden Wärmemengen kaum grösser war als die von dem glatten Platin herkommende. Nach den Versuchen von Masson und Jamin (pag. 165) lässt der Alaun fast nur die leuchtenden Wärmestrahlen hindurch, während er fast sämmtliche dunkle Wärmestrahlen zurückhält. Daraus würde sich ergeben, dass durch das Platiniren wesentlich die dunklen Wärmestrahlen eine grössere Intensität erhalten, während die leuchtenden kaum verstärkt werden.

1) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. CXXIV.

Diesen Schluss hat Magnus durch direkte Versuche bestätigt, indem er mit einem Steinsalzprisma ein Spectrum der von den beiden Platten ausgesandten Wärmestrahlen entwarf und die Wärmevertheilung in dem Spectrum direkt beobachtete. Dabei zeigte sich, dass das Maximum der Wärmewirkung sowohl für das glatte als für das rauhe Platin jenseits des Roth fiel; dieses Maximum war für die rauhe Platte etwa doppelt so gross. Ebenso zeigten alle ultrarothen Strahlen bei dem platinirten Platin fast die doppelte Intensität, während die leuchtenden Strahlen des rauhen Platin kaum eine grössere Intensität zeigten als jene des glatten. Es verhielten sich überhaupt die vom rauhen und glatten Platin ausgesandten Wärmemengen wie 18 zu 10, von diesen Mengen war bei dem rauhen Platin dunkel 16,77, bei dem glatten 9, so dass also die von beiden Flächen ausgesandten hellen Wärmen sich verhielten wie 1,2 : 1. Es ergibt sich also, dass durch das Rauhmachen einer Metallfläche das Emissionsvermögen für die Strahlen der grössten Wellenlängen wesentlich grösser wird, während dasjenige für die Strahlen kleinerer Wellenlängen sich nur wenig ändert.

Einen weitern Beweis für die starke Zunahme des Emissionsvermögens für die dunklen Strahlen durch das Platiniren fand Magnus darin, dass ein platinirter Streifen in der Flamme längst nicht so hellleuchtend ist als ein unplatinirter, eine Erscheinung, die ihre Erklärung darin findet, dass in Folge der stärkern Ausstrahlung der dunklen Strahlen die Temperatur des platinirten Streifens in der Flamme nicht so hoch wird, als die des glatten Streifens.

Um das Emissionsvermögen eines Körpers seinem absoluten Werthe nach zu erhalten, muss man die Wärmemenge zu bestimmen suchen, welche derselbe bei einer bestimmten Temperatur in gegebener Zeit abgibt, man kann das theoretisch aus der Beobachtung seiner Erkaltung. Wie wir sahen, gibt ein Körper, der eine um $t^0$ höhere Temperatur als seine Umgebung hat, in der Zeiteinheit die Wärmemenge $SE \cdot t$ ab. Wird dabei aber nicht durch Zufuhr von Wärme seine Temperatur constant erhalten, so sinkt dieselbe, und die ausgestrahlte Wärme wird kleiner als $SE\,t$. Während einer sehr kleinen Zeit $\Delta x$ können wir indess annehmen, dass seine Temperatur auch ohne äussere Erwärmung nur um einen so kleinen Werth $\Delta t$ sinkt, dass die Wärmeabgabe der Zeit proportional und dieselbe ist, als wäre die Temperatur constant und gleich $t$ geblieben. Die abgegebene Wärmemenge ist dann $S\,E\,t\,\Delta x$. Bezeichnen wir nun das Gewicht des Körpers mit $P$, seine specifische Wärme mit $c$, so ist die abgegebene Wärmemenge zugleich ausgedrückt durch $P \cdot c \cdot \Delta t$. Wir haben daher die Gleichung für die in der Zeit $\Delta x$ abgegebene Wärmemenge

$$S \cdot E \cdot t \cdot \Delta x = P \cdot c \cdot \Delta t,$$

oder besser, um zu bezeichnen, dass die Temperatur um die Grösse $\Delta t$ sinkt,

$$S \cdot E \cdot t \cdot \Delta x = - P \cdot c \cdot \Delta t.$$

Daraus erhalten wir

$$- \frac{\Delta t}{\Delta x} = \frac{S \cdot E}{P \cdot c} \cdot t.$$

Der Quotient $-\frac{\varDelta t}{\varDelta x}$ gibt uns die Anzahl Grade an, um welche die Temperatur in der Zeiteinheit sinken würde, wenn die Wärmeabgabe während derselben constant und gleich derjenigen wäre, welche in der sehr kleinen Zeit $\varDelta x$ stattfindet. Man bezeichnet dieselbe als die Erkaltungsgeschwindigkeit des in Rede stehenden Körpers. Wie man sieht, ist sie dem Ueberschusse der Temperatur eines Körpers über diejenige seiner Umgebung proportional, wenn und so lange die ausgestrahlte Wärmemenge, wie wir voraussetzten, dem Temperaturüberschusse proportional ist. Kennt man dieselbe, so kann man aus $P$, $c$ und $S$ das Emissionsvermögen bestimmen. Durch direkte Beobachtung ist sie indess nicht zu erhalten, da wir nicht im Stande sind, so kleine Zeiten zu beobachten, dass wir annehmen dürfen, während derselben wäre die ausgestrahlte Wärmemenge einfach der Zeit proportional. Wir können jedoch zur Bestimmung von $-\frac{\varDelta t}{\varDelta x}$ dadurch gelangen, dass wir die Temperatur des Körpers nach der Zeit $x$ beobachten. Sei dieselbe gleich $t$, und die anfängliche Temperatur gleich $t_0$. Nach der Zeit $\varDelta x$ ist dann die Temperatur des Körpers

$$t_0 - \varDelta t = t_0 - \frac{SE}{Pc} \cdot t_0 \cdot \varDelta x = t_0 \left(1 - \frac{SE}{Pc} \varDelta x\right);$$

nach der Zeit 2 $\varDelta x$ wird dann, da während des zweiten unendlich kleinen Zeittheilchens $\varDelta x$ die ausgestrahle Wärmemenge ist

$$SE \cdot t_0 \left(1 - \frac{SE}{Pc} \cdot \varDelta x\right) \cdot \varDelta x,$$

die Temperatur des Körpers

$$t_0 \left(1 - \frac{SE}{Pc} \cdot \varDelta x\right) - \frac{SE}{Pc} \cdot t_0 \left(1 - \frac{SE}{Pc} \cdot \varDelta x\right) \varDelta x,$$

oder

$$t_0 \left(1 - \frac{SE}{Pc} \varDelta x\right)^2.$$

Nach der Zeit 3 $\varDelta x$ wird sie dann ebenso

$$t_0 \left(1 - \frac{SE}{Pc} \cdot \varDelta x\right)^3,$$

und nach der Zeit $n \,.\, \varDelta x$

$$t_0 \left(1 - \frac{SE}{Pc} \cdot \varDelta x\right)^n.$$

Lassen wir nun $n$ sehr gross werden, so wird

$$n \,.\, \varDelta x = x$$

und somit

$$t = t_0 \left(1 - \frac{SE}{Pc} \cdot \varDelta x\right)^n,$$

oder

$$\log \frac{t}{t_0} = n \,.\, \log \left(1 - \frac{SE}{Pc} \cdot \varDelta x\right).$$

Nehmen wir nun natürliche oder hyperbolische Logarithmen, deren Grundzahl gleich $e = 2{,}178 \ldots$ ist, so ist, wie in der Analysis bewiesen wird,

$$\log\left(1 - \frac{SE}{Pc}\cdot \varDelta x\right) = -\left(\frac{SE}{Pc}\cdot \varDelta x + \left(\frac{SE}{Pc}\right)^2 \cdot \frac{\varDelta x^2}{2} + \left(\frac{SE}{Pc}\right)^3 \cdot \frac{\varDelta x^3}{3} + \cdots\right)$$

somit, da $n \,.\, \varDelta x = x$,

$$n \,.\log\left(1 - \frac{SE}{Pc}\cdot \varDelta x\right) = -\left(\frac{SE}{Pc}\cdot x + \left(\frac{SE}{Pc}\right)^2 \cdot x \cdot \frac{\varDelta x}{2} + \left(\frac{SE}{Pc}\right)^3 \cdot x \cdot \frac{\varDelta x^2}{3} + \cdots\right)$$

Da nun $\varDelta x$ sehr klein, oder strenge genommen unendlich klein ist, so sind in dieser Reihe für den Logarithmus alle Glieder ausser dem ersten zu vernachlässigen, und wir erhalten:

$$\log\frac{t}{t_0} = -\frac{SE}{PC}\cdot x$$

und daraus

$$t = t_0\, e^{-\frac{SE}{Pc}\cdot x}.$$

Die Temperatur des Körpers sinkt also in einer geometrischen Progression, wenn die Zeiten in arithmetischer Progression wachsen.

Aus dieser Gleichung für $t$ erhalten wir nun in briggischen oder dekadischen Logarithmen

$$\frac{\log t_0 - \log t}{x \,.\log e} = \frac{SE}{Pc}$$

und daraus können wir die Erkaltungsgeschwindigkeit oder aus den bekannten Grössen $S$, $P$ und $c$ direkt das Emissionsvermögen $E$ berechnen.

In der Praxis würde man jedoch bei einer solchen Bestimmung auf sehr grosse Schwierigkeiten stossen, weil die Umgebung eines Körpers und die von ihr auf denselben reflectirte Wärme jedenfalls die Erkaltung modificirt. Zur Benutzung der Erkaltung für den erwähnten Zweck müssen wir daher zuerst den Einfluss der Umgebung untersuchen.

Jedenfalls können wir aber diesen Satz benutzen, um zu untersuchen, wie weit die von uns gemachte Annahme, nach welcher die ausgestrahlte Wärmemenge der Temperatur proportional sei, gültig ist. Man braucht zu dem Ende nur ein erwärmtes Thermometer in einem Raume von constanter Temperatur, möglichst fern von andern Körpern aufzuhängen und z. B. von Minute zu Minute den Unterschied seiner und der Temperatur der Umgebung zu beobachten und zu untersuchen, ob diese Unterschiede einer geometrischen Reihe angehören. Mehrfach angestellte Versuche haben so bewiesen, dass dieses Gesetz nur innerhalb gewisser Grenzen gültig sei, nur so lange, als die Temperaturdifferenzen nicht mehr als $50^0 - 60^0$ betragen. So lange kann man demnach die ausgestrahlte Wärmemenge der Temperatur proportional setzen.

Noch auf eine andere Weise hat De La Roche[1]) gezeigt, dass jenes Ausstrahlungsgesetz bei Temperaturdifferenzen, welche über $80^0$ hinausgehen,

1) *De la Roche,* Journal de physique T. LXXX.

nicht mehr gültig ist. Er hing in freier Luft ein eisernes Gefäss auf, welches mit heissem Quecksilber angefüllt war, dessen Temperatur $T$ durch ein in das Quecksilber getauchtes Thermometer bestimmt wurde. Bezeichnen wir die Temperatur der Umgebung mit $t$, so wird dieses Gefäss in der Zeiteinheit unter Voraussetzung, dass obiges Erkaltungsgesetz richtig ist, die Wärmemenge

$$S\,E\,(T - t)$$

ausstrahlen. In einiger Entfernung von dem Gefässe wurde ein empfindliches Thermometer aufgehängt, welches von dieser Wärmemenge einen gewissen Theil $A\ S\ E\ (T - t)$ auffing und dadurch auf eine Temperatur $T'$ stieg. Wurde nach einiger Zeit diese Temperatur constant, so strahlte das Thermometer gegen die Umgebung genau ebenso viel Wärme aus, als es von dem Gefässe erhielt. Die von dem Thermometer in der Zeiteinheit ausgestrahlte Wärmemenge ist nun $S'\ E'\ (T' - t)$; es besteht daher die Gleichung

$$S'\,E'\,(T' - t) = A\,S\,E\,(T - t)$$

oder

$$\frac{T - t}{T' - t} = \frac{S'\,E'}{A\,S\,E} = \text{const.}$$

Wenn demnach das abgeleitete Ausstrahlungsgesetz für alle Temperaturen Gültigkeit hat, so müssen die Temperaturüberschüsse des Gefässes und des Thermometers in einem constanten Verhältnisse zu einander stehen. Für niedrige Temperaturen war das nun allerdings der Fall; als aber die Differenz der Temperaturen des Gefässes und der Umgebung $80^0$ überschritt, nahm das Verhältniss rasch ab, ein Beweis, dass die von dem heissen Gefässe ausgestrahlte Wärmemenge grösser ist, als sie nach dem vorausgesetzten Ausstrahlungsgesetze hätte sein sollen. So erhielt Delaroche z. B. folgende Zahlen

| $T - t$ | $81^0$ | $131^0$ | $175^0$ | $205^0$ |
|---|---|---|---|---|
| $T' - t$ | $4^0,7$ | $9^0,1$ | $14^0,1$ | $17^0,4$ |
| Verhältniss | 17,23 | 14,39 | 11,97 | 11,80 |

Dass die Menge der ausgesandten Wärme beträchtlich rascher als die Temperatur steigt, besonders in höhern Temperaturen, das ergibt sich aus den Versuchen von Tyndall [1]). Derselbe liess die von einer Platinspirale ausgehenden Strahlen durch ein System von Steinsalzlinsen und ein Steinsalzprisma gehen, so dass von dem Lichte der weissglühenden Spirale ein Spectrum entworfen wurde. In die ultrarothen Strahlen dieses Spectrums wurde dann eine Thermosäule mit sehr schmaler Oeffnung gestellt. Die Spirale war in den Kreis eines elektrischen Stromes eingeschaltet, durch den sie, je nach der Stärke des Stromes, mehr oder weniger stark bis zur Weissgluth erhitzt werden konnte. Die Thermosäule gab dann die Zunahme der Strahlen an einer ganz bestimmten Stelle im dunklen Theile des Spectrums an. Die von Tyndall erhaltenen Zahlen sind folgende:

1) *Tyndall*, Poggend. Ann. Bd. CXXIV.

| Grad des Glühens der Spirale | Ablenkung am Galvanometer |
|---|---|
| Dunkel | $1^0$ |
| Dunkel | $6^0$ |
| Schwachroth | 10,4 |
| Dunkelroth | 12,5 |
| Roth | 18,0 |
| Volles Roth | 27,6 |
| Hellroth | 44,4 |
| Fast Weiss | 54,3 |
| Volles Weiss | 60,0. |

Die letzte Ablenkung entspricht einer Strahlung, diejenige, welche anfangs eine Ablenkung von $1^0$ hervorbringt, gleich 1 gesetzt, von 122. Wie aus gleich zu besprechenden Versuchen von Draper hervorgeht, entspricht der schwachen Rothgluth eine Temperatur von etwa $525^0$, der vollen Weissgluth eine solche von etwa $1200^0$. Während also die Temperatur nur um etwas mehr als das Doppelte stieg, nahm die Intensität der Strahlung von 10,4 bis 122, also fast um das 12fache zu.

De la Provostaye und Desains haben ferner gezeigt, dass das Emissionsvermögen der Körper sich ändert, das heisst diejenige Wärmemenge, welche ein Körper aussendet, wenn seine Temperatur um $1^0$ höher ist als diejenige seiner Umgebung. Wäre dasselbe constant, oder änderte es sich mit der Temperatur für alle Körper nach dem gleichen Gesetze, was der Fall sein müsste, wenn das Emissionsgesetz für Wärme für alle Körper dasselbe wäre, so müssten die bei gleicher Temperatur von gleich grossen Oberflächen zweier Körper ausgesandten Wärmemengen immer in demselben Verhältnisse stehen; dass das nicht der Fall ist, haben die genannten Physiker auf folgende Weise gezeigt[1]).

Ein Streifen von Platinblech wurde zunächst auf beiden Seiten mit einer gleichmässigen Russschicht bedeckt in die Leitung eines elektrischen Stromes eingeschaltet. Der elektrische Strom erwärmt das Platinblech je nach seiner Stärke mehr oder weniger stark; da man nun die Stärke des Stromes beliebig reguliren kann, so kann man dadurch auch die Temperatur des Bleches in sehr weiten Grenzen willkürlich ändern. Beiden Seiten des Bleches wurden n[illegible] Thermosäulen gegenübergestellt, so dass die Ablenkungen der Galvanometernadeln beider Säulen ganz gleich waren. Darauf wurde dann die eine Seite des Platinbleches mit borsaurem Bleioxyd anstatt mit Kienruss bedeckt, und der Apparat gerade so wie früher zusammengestellt. Jetzt waren die Ablenkungen beider Galvanometernadeln auch noch dieselben, so lange die Temperatur des Platinstreifens $100^0$ nicht überschritt; stieg die Temperatur, so wurde die Ablenkung der Nadel, welche mit der Säule in Verbindung stand

1) *De la Provostaye* und *Desains*, Comptes Rendus T. XXXVIII.

die von dem borsauren Bleioxyd erwärmt wurde, kleiner als die der andern Nadel. Daraus folgt, dass die Intensität der von den beiden Flächen ausgestrahlten Wärme bis gegen 100° dieselbe war, dass aber weiterhin die Russfläche mehr Wärme austrahlte als die andere Fläche. Bei ungefähr 550° war das Verhältniss der Intensitäten 0,75 zu 1. Wir müssen daraus den Schluss ziehen, dass das Emissionsgesetz der Wärme für die verschiedenen Körper ein verschiedenes ist.

Wir haben vorhin des Einflusses der Umgebung als eines störenden Umstandes bei Untersuchung des Emissionsvermögens seinem absoluten Werthe nach Erwähnung gethan, indem wir darauf hinwiesen, dass die Erkaltung eines Körpers durch die von der Umgebung auf ihn gestrahlte oder reflectirte Wärme modificirt würde. Noch in einer andern Weise modificirt die Umgebung die von einem Körper ausgestrahlte Wärme, indem sie das Emissionsvermögen der Körper geradezu ändert. Nach theoretischen Untersuchungen von Clausius[1]), auf welche wir an einer andern Stelle noch hinweisen werden, hängt nämlich das Emissionsvermögen eines Körpers ab von der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wärmestrahlen in dem Mittel, welches den ausstrahlenden Körper umgibt. Im leeren Raum, in welchem sich die Wärmestrahlen wie die Lichtstrahlen am raschesten fortpflanzen, muss das Emissionsvermögen am kleinsten sein, es muss wachsen, je geringer die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wärmestrahlen in dem die strahlenden Flächen umgebenden Mittel ist. Nennen wir das Ausstrahlungsvermögen, wenn der Körper sich in einem Medium befindet, in welchem die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wärmestrahlen gleich $v_1$ ist, $e_1$, in einem Mittel, in welchem die Fortpflanzungsgeschwindigkeit $v_2$ ist, $e_2$, so muss nach Clausius

$$e_1 \cdot v_1^2 = e_2 \cdot v_2^2,$$

also das Emissionsvermögen dem Quadrate der Fortpflanzungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional sein. Aus obiger Gleichung folgt

$$e_1 = e_2 \cdot \frac{v_2^2}{v_1^2}.$$

Nun ist $\frac{v_2}{v_1} = n$ der Brechungsexponent der Wärmestrahlen beim Uebergang aus dem Mittel 2 in das Mittel 1; wir können deshalb schreiben

$$e_1 = e_2 \cdot n^2.$$

Nehmen wir nun an das Mittel 2 sei der leere Raum, und setzen das Emissionsvermögen in denselben gleich $E$, so folgt

$$\frac{e_1}{n^2} = E; \; e_1 = n^2 E$$

oder das Emissionsvermögen eines Körpers ist dem Quadrate des Brechungs-

---

1) *Clausius,* Poggend. Ann. Bd. CXXI. Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie. Abhandl. VIII.

exponenten des Mittels, in welchem sich der strahlende Körper befindet, direkt proportional.

Diesen von Clausius abgeleiteten Satz hat Quintus Icilius [1]) einer experimentellen Prüfung unterworfen. Es wurde zu dem Ende vor die eine berusste Fläche zweier aus Messing hergestellter Leslie'scher Würfel von 150mm Seitenlänge, ein 34mm langer, 72mm weiter Messingcylinder luftdicht aufgeschraubt. Die der Würfelfläche anliegende Grundfläche dieses Cylinders ist offen, die andere mit einer Metallfläche verschlossen, in deren Mitte sich eine 27mm hohe, 16,mm5 breite rechteckige Oeffnung befand; eine ebensolche Platte theilte jeden der beiden Messingcylinder in zwei gleich lange Kammern. Die Oeffnungen wurden mit Steinsalzplatten luftdicht verschlossen, so dass also vor jedem der Würfel zwei gleiche nach aussen hin mit Steinsalzplatten verschlossene Kammern sich befanden. Die Würfel wurden nun in einem Abstande von etwa 540mm einander gegenüber und in die Mitte zwischen beiden parallel der Verbindungslinie der an die Würfel angeschraubten Cylinder eine Thermosäule so aufgestellt, dass der eine Würfel auf die eine, der andere auf die andere Fläche der Thermosäule strahlte. Gleichzeitig war die der Würfelfläche zunächst liegende Kammer je eines Cylinders mit der entferntern des andern Cylinders durch ein gabelförmiges Rohr verbunden, durch welches man die verbundenen Kammern entweder mit Kohlensäure oder Wasserstoff füllen konnte. War so bei dem Würfel I die der strahlenden Fläche zunächst liegende Kammer mit Kohlensäure, die entferntere mit Wasserstoff gefüllt, so war bei dem Würfel II die Anordnung die umgekehrte, die dem Würfel zunächst liegende Kammer enthielt Wasserstoff, die entferntere Kohlensäure. Auf diese Weise strahlte also die Fläche des Würfels I in einer Umgebung von Kohlensäure, jene des Würfels II in Wasserstoff, während die Medien, welche die Wärme zu durchstrahlen hatte, auf beiden Seiten der Thermosäule dieselben waren. Wäre die Strahlung, im Falle die beiden Kammern mit Luft gefüllt waren, nun ganz genau gleich gewesen, so hätte man so direkt die Differenz der Strahlung in Kohlensäure und Wasserstoff beobachtet und damit den Clausius'schen Satz prüfen können. Um das zu erreichen, wäre es erforderlich gewesen, die Flächen der Thermosäule in genau gleichen Abstand von den zu ihnen strahlenden Flächen der Würfel zu bringen; anstatt dessen verfuhr Quintus Icilius so, dass er mit der ersten Beobachtung eine zweite combinirte, bei welcher er die strahlende Fläche des Würfels II mit Kohlensäure und jene des Würfels I mit Wasserstoff umgab, und nun je zwei solcher Versuche mehrfach wiederholte, indem er die Thermosäule um genau gemessene Werthe zwischen den strahlenden Würfeln verschob. Nennen wir die Intensität der von den Würfeln ausgehenden Wärmestrahlen im Abstande eins von den Würfelflächen $C$, den Abstand der Thermosäule von der strahlenden Fläche des Würfels I $\varrho$, jenen von der des Würfels II $r$, und $n$ den Brechungsexponenten der Wärme beim Ueber-

1) *von Quintus Icilius*, Poggend. Ann. Bd. CXXVII.

gang aus Wasserstoff in Kohlensäure, so ist die am Thermomultiplikator im ersten Falle beobachtete Ablenkung

$$S_1 = C\left(\frac{n^2}{\varrho^2} - \frac{1}{r^2}\right);$$

im zweiten Falle

$$S_2 = C\left(\frac{1}{\varrho^2} - \frac{n^2}{r^2}\right)$$

und aus beiden folgt

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{n^2 r^2 - \varrho^2}{r^2 - n^2 \varrho^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1).$$

Wird nun die Säule um eine genau gemessene Grösse $y$ dem Würfel $I$ genähert, und werden dann die Ablenkungen $S_3$ und $S_4$ beobachtet, so ist

$$\frac{S_3}{S_4} = \frac{n^2 (r+y)^2 - (\varrho - y)^2}{(r+y)^2 - n^2 (\varrho - y)^2} \quad \ldots (2).$$

Nimmt man nun zu diesen beiden Gleichungen noch die dritte, wonach $r + \varrho$ gleich ist dem genau messbaren Abstand der beiden strahlenden Flächen weniger dem ebenfalls genau messbaren Abstand der beiden Flächen der Thermosäule, so genügen die drei Gleichungen, um aus ihnen die Werthe $r$ und $\varrho$ und den Brechungsexponenten $n$ zu berechnen.

Aus den Versuchen von Quintus Icilius ergibt sich nun, wenn man $n$ in der angegebenen Weise mit Berücksichtigung einiger Correctionen wegen der Reflexionen an den verschiedenen Steinsalzplatten berechnet, ein von dem Dulong'schen Werthe für den relativen Brechungsexponenten zwischen Wasserstoff und Kohlensäure nicht sehr verschiedener Werth, im Mittel 1,000595 anstatt 1,000310, so dass diese Versuche eine experimentelle Bestätigung des Clausius'schen Satzes liefern[1]).

Unsere bisherigen Untersuchungen bezogen sich sämmtlich auf die Intensität der ausgestrahlten Wärme und deren Veränderung mit der Temperatur der strahlenden Körper. Es fragt sich nun noch, wie verhalten sich die ausgesandten Wärmen der Art nach, ändert sich mit der Temperatur der Körper die Art der ausgesandten Wärme, und wie.

Aus den Untersuchungen von Melloni über die Diathermansie haben wir an der betreffenden Stelle den Schluss gezogen, dass mit Steigerung der Temperatur eines Körpers ein Doppeltes eintritt, dass einmal die Intensität der ausgesandten Strahlen zunimmt, dass aber zugleich zu den Strahlen geringerer Brechbarkeit oder grösserer Wellenlänge auch solche kleinerer Wellenlänge hinzukommen. Dieser Schluss, den wir auch durch die bekannte Erfahrung bestätigt fanden, dass alle Körper, wenn sie bis zur Glühhitze erwärmt werden, erst rothes Licht und bei weiterer Erwärmung erst Licht kleinerer Wellen-

1) Die Rechnung von Quintus Icilius ist nicht ganz einwurfsfrei, da er annimmt, dass die Strahlung beider Würfel unter gleichen Umständen ganz gleich sei, eine Annahme, welche er nicht direkt geprüft hat. Im wesentlichen wird das Resultat indessen nicht dadurch beeinflusst.

längen aussenden, ist durch Versuche von Draper[1]) bestätigt und noch näher dahin präcisirt worden, dass alle Körper bei derselben Temperatur dieselben Strahlen auszusenden beginnen. Draper fand nämlich, dass die verschiedenartigsten Substanzen, wie Kalk, Kupfer, Blei, Platin, Coaks bei derselben Temperatur anfangen, leuchtende Strahlen auszusenden, als er sie zugleich in einem Flintenlauf erhitzte. Die Temperatur, bei welcher das Glühen eintrat, war ungefähr 525°.

Da nun gar kein besonderer Grund dafür vorhanden ist, weshalb gerade nur die ersten leuchtenden Strahlen von allen Körpern bei gleicher Temperatur ausgesandt werden, so sind wir gewiss berechtigt, aus dieser Beobachtung den Schluss zu ziehen, dass alle Körper bei einer und derselben Temperatur eine bestimmte Strahlenart auszusenden beginnen, dass also die Art der ausgesandten Strahlen nur von der Temperatur und nicht von der Natur eines Körpers abhängt.

Die Untersuchung des von dem glühenden Platin ausgesandten Lichtes mit dem Prisma lieferte dann den deutlichen Beweis, dass mit steigender Temperatur immer neue brechbarere Strahlen zu den frühern hinzukamen. Bei einer Temperatur von 655° erstreckte sich das Spectrum bis zur Linie *F* im Grün; bei 725° zeigte es sich schon mit einem kleinen Streifen Blau; bei 795° dehnte sich das Blau bis zur Linie *G* aus und die rothen Strahlen hatten so an Intensität zugenommen, dass auch die anfangs nicht sichtbare Partie zwischen den Linien *B* und *A* sichtbar wurde. Endlich bei 1170° war das Spectrum ebenso ausgedehnt wie das des Tageslichtes.

Dass die Qualität der ausgesandten Strahlen nur von der Temperatur, nicht von der Natur des ausstrahlenden Körpers abhängt, hat Knoblauch[2]) noch auf eine andere Weise gezeigt. Er erwärmte Metall, Holz, Porzellan, Leder und mehrere andere Substanzen auf 100° und stellte sie nach einander in solchen Entfernungen vor der Thermosäule auf, dass die von ihnen ausgestrahlte Wärme die Nadel des Galvanometers um die gleiche Anzahl Grade ablenkte. Dann schaltete er nach einander verschiedene diathermane Platten ein, als Glas, Alaun, Kalkspath und beobachtete wiederum die Ablenkung der Galvanometernadel. Dieselbe war dann wiederum für alle Wärmequellen bei demselben Zwischenmittel dieselbe. Er stellte z. B. die Wärmequellen so auf, dass die Galvanometernadel um 35° abgelenkt wurde. Wurde dann eine Alaunplatte eingeschaltet, so ging bei allen Wärmequellen die Nadel auf 3°,95 zurück, bei rothem Glase auf 10°,2, bei Gyps auf 8°,75 und so bei allen Zwischenmitteln.

Daraus folgt sogar, dass bei allen diesen Substanzen in dem bei 100° ausgesandten Strahlenbündel nicht nur dieselben Wärmearten vorhanden waren, sondern dass sie auch in dem gleichen Verhältnisse vorhanden waren, dass

1) *Draper*, Philosophical Magazin XXX (1847).
2) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. LXX.

alle die von den verschiedenen Körpern ausgehenden Strahlen genau die gleiche Zusammensetzung hatten. Das gilt jedoch nicht allgemein, wie schon aus den in der Lehre vom Lichte mitgetheilten Erscheinungen hervorgeht, welche Flammen darbieten, in denen verschiedene Stoffe glühen. Die Farben, welche solche Flammen zeigen, beweisen, dass bei gleicher Temperatur die verschiedenen Substanzen die Strahlen verschiedener Wellenlängen in sehr verschiedenen Verhältnissen aussenden. De la Provostaye und Desains[1]) haben dieses auch durch folgenden einfachen Versuch direkt gezeigt. Die Vorderseite eines grossen kupfernen Gefässes wurde halb mit Zinnober, halb mit Kienruss bedeckt und dann auf 173° erwärmt. Das Verhältniss der direkt vom Zinnober und vom Kienruss ausgestrahlten Wärme war 87 zu 100. Durch eine dünne Glasplatte gingen die beiden Wärmen nur im Verhältniss 67 zu 100. Daraus ergibt sich, dass diese Wärmestrahlungen verschieden zusammengesetzt waren, dass die Intensität der durch Glas hindurchgehenden Strahlen in dem vom Kienruss ausgehenden Bündel grösser war. Unrecht würde es jedoch sein, daraus, wie De la Provostaye und Desains wollen, zu schliessen, dass die verschiedenen Körper bei gleicher Temperatur überhaupt sehr heterogene Strahlen aussenden.

Wie man aus dem Vorigen sieht, sind unsere Kenntnisse über die Emission noch sehr mangelhaft, man kennt nur den mittlern Werth des Emissionsvermögens einer Anzahl von Körpern, bezogen auf dasjenige des Russes innerhalb enger Temperaturgrenzen, und weiss, dass die verschiedenen Körper bei derselben Temperatur die verschiedenen Wärmearten auszusenden beginnen. Das Problem der Emission verlangt die Kenntniss, wie sich die Intensität der Strahlung der einzelnen Wärmearten mit der Temperatur ändert; erst wenn diese gegeben ist, kann man das Emissionsvermögen der Körper bei einer bestimmten Temperatur erhalten; dasselbe ist die Summe der einzelnen Emissionsvermögen für die verschiedenen Wärmearten.

## §. 27.

**Absorption der Wärme.** Wenn ein Körper von Wärmestrahlen getroffen wird, so werden dieselben zum Theil regelmässig oder unregelmässig reflectirt, zum Theil dringen sie in den Körper hinein. Bei den diathermanen Körpern pflanzt sich diese eindringende Wärmemenge zum Theil nach demselben Gesetze durch den Körper fort, nach welchem sie sich in der Luft fortpflanzte, zum Theil wird sie aber in dem Körper festgehalten; bei den adiathermanen Körpern tritt gar keine Wärme durch den Körper hindurch, sie wird sämmtlich im Innern der Körper festgehalten, sie wird absorbirt.

Die absorbirte Wärme zeigt sich darin, dass die der Wirkung von Wärmestrahlen ausgesetzten Körper sich allmählich erwärmen und zwar in dem Maasse

1) *De la Provostaye* und *Desains*, Comptes Rendus T. XXXIV. Poggend. Ann. Bd. LXXXVI.

stärker erwärmen, als sie mehr Wärme absorbiren. Das Steinsalz, welches fast vollkommen diatherman ist, erwärmt sich unter Wirkung der Wärmestrahlen fast gar nicht, schwarzes Glas dagegen, welches nur wenige Strahlen durchlässt, erwärmt sich sehr merklich. Es folgt daraus, dass die Erwärmung der Körper unter dem Einflusse der Strahlung eine Wirkung der absorbirten Wärme ist. Wie aber diese Wirkung der Wärmestrahlung zu Stande kommt, das lässt sich nicht eher entscheiden, als bis man weiss, was denn überhaupt die Wärme ist, worin sich ein wärmerer Körper von einem kältern unterscheidet. Sicher ist es aber, dass die in den Körper eindringende Wärme ihrer Natur nach geändert wird; denn die Wärme zeigt nach der Absorption ein ganz anderes Verhalten als vorher.

Zunächst pflanzt sich dieselbe nach ganz andern Gesetzen fort; die strahlende Wärme breitet sich mit einer Geschwindigkeit aus, welche für irdische Dimensionen fast unmessbar ist; die Wärme im Innern der Körper dagegen pflanzt sich sehr viel langsamer, in manchen kaum messbar, fort.

Ferner, die erwärmten Körper strahlen ebenfalls wieder Wärme aus, die Qualität der von ihnen ausgesandten Wärme ist jedoch durchaus unabhängig von derjenigen der absorbirten Wärme, welche die Erwärmung veranlasst hat. Ausgedehnte Untersuchungen von Knoblauch [1]) haben gezeigt, dass die Wärme, welche ein Körper ausstrahlt, ganz dieselbe ist, mag er durch die Strahlung einer Lampe oder eines Leslie'schen Würfels oder dadurch erwärmt sein, dass er in Berührung mit einer Wärmequelle war.

Daraus ergibt sich unzweifelhaft, dass die absorbirte Wärme im Innern der Körper eine Aenderung erfahren hat, dass sie nicht mehr in einer schwingenden Bewegung des Aethers besteht, welcher das Innere des Körpers, wie wir schon früher sahen, ausfüllt.

Da es nun aber nach dem Vorigen nicht zweifelhaft sein kann, dass die strahlende Wärme in einer schwingenden Bewegung des Aethers besteht, so können wir aus mechanischen Principien eine Hypothese über den Vorgang der Absorption bilden, welche uns die erwähnten Thatsachen unter einem allgemeinen Gesichtspunkt vereinigt. Die Wirkung der strahlenden Wärme auf die Körper kann nur darin bestehen, dass die schwingenden Aethertheilchen mit den Molekülen der Körper zusammenstossen, an dieselben einen Theil ihrer Bewegung abgeben und sie dadurch ebenfalls in schwingende Bewegung um ihre Gleichgewichtslage versetzen. Nehmen wir nun an, dass die Erwärmung eines Körpers überhaupt in der Erregung oder Verstärkung schwingender Bewegung der Moleküle besteht, so ist die Erscheinung, dass durch Absorption von Wärmestrahlen die Körper erwärmt werden, leicht verständlich; dann ist es aber auch zugleich klar, dass die Wärme im Innern der Körper, welche in einer ganz andern Bewegung ihren Grund hat, sich nach andern Gesetzen fortpflanzt, und zugleich, dass die ausgestrahlte Wärme in durchaus keiner

1) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. LXX.

Beziehung zu der absorbirten steht, da die ausgestrahlte Wärme nur abhängen kann von der Bewegung der Körpermoleküle. Ob diese Hypothese über den Vorgang der Absorption zulässig ist, wird dadurch zu entscheiden sein, ob die Annahme über dasjenige, was die Erwärmung der Körper bedingt, gemacht werden kann. Darüber werden uns die Untersuchungen des nächsten Kapitels Aufschluss geben; zunächst haben wir die Absorptionserscheinungen selbst zu untersuchen.

Wenn auf einen Körper, den wir der Einfachheit wegen als adiatherman voraussetzen wollen, eine Wärmemenge $Q$ auftrifft, so wird von demselben eine gewisse Wärmemenge $Q'$ absorbirt, das Verhältniss

$$\frac{Q'}{Q} = A$$

ist dann das Absorptionsvermögen des Körpers. Es fragt sich nun, von welchen Umständen hängt dasselbe ab.

Zunächst ist nach dem Frühern klar, dass für einen und denselben Körper das Absorptionsvermögen abhängig ist von der Beschaffenheit der Oberfläche desselben, denn die auffallende Wärmemenge theilt sich in reflectirte, $RQ$, diffundirte $DQ$ und in die absorbirte, sie ist also gleich

$$Q = Q\,(R + D + A).$$

Glänzend spiegelnde Oberflächen werden daher bewirken, dass ein Körper nur wenig Wärme absorbirt, und ebenso werden alle diejenigen Körper, deren Oberflächen die Wärme stark diffus zurückwerfen, nur wenig Wärme absorbiren.

Das Absorptionsvermögen der Körper wird ferner verschieden sein, je nach der Natur der die Körper treffenden Wärmestrahlen, da wir aus den Versuchen von Melloni und Knoblauch wissen, dass alle Körper im allgemeinen die verschiedenen Wärmearten in verschiedenem Maasse diffus zurückwerfen. Bleiweiss z. B. diffundirt in hohem Grade die hellen Strahlen, welche von einer Flamme nach Vorsetzung eines Glases zu demselben kommen; die Strahlen von glühendem Platin diffundirt es viel schwächer und die dunklen Strahlen eines erhitzten Kupferbleches kaum merklich mehr als Russ. Daraus folgt, dass Bleiweiss leuchtende Strahlen nur wenig, dagegen dunkle Wärmestrahlen in hohem Maasse absorbirt.

Melloni[1]) wies dieses auch durch folgenden einfachen Versuch direkt nach. Er bedeckte die eine Fläche einer Thermosäule mit Russ, die entgegengesetzte mit Bleiweiss. Zunächst stellte er dann der schwarzen Fläche verschiedene Wärmequellen gegenüber und beobachtete die Ablenkung der Galvanometernadel. Darauf wandte er die mit Bleiweiss bedeckte Seite denselben Wärmequellen zu und fand dann die Ablenkungen der Magnetnadel nicht nur sehr von den vorhin beobachteten verschieden, sondern

1) *Melloni*, Bericht von Biot über die Arbeiten von Melloni an die Pariser Akademie. Poggend. Ann. Bd. XXXIX.

auch, dass sie zu den erstern in einem sehr verschiedenen Verhältniss standen. Dunkle Wärmequellen erwärmten die Thermosäule jetzt fast ebenso stark wie vorhin, leuchtende Strahlen, so diejenigen der Sonne, nachdem sie durch eine Alaunplatte gegangen waren, beeinflussten die Thermosäule kaum merklich.

Nur eine Substanz absorbirt die Wärmestrahlen aller Farben gleich stark, ebenso die hellen als die dunklen Strahlen, nämlich der Russ, er ist, da er die Wärme ebenso wenig als das Licht nach den §. 22 angeführten Versuchen merklich diffundirt, ebenso in Bezug auf die Wärme ein schwarzer Körper als in Bezug auf das Licht. Daraus ergibt sich die Wichtigkeit des Russes für das Studium der strahlenden Wärme; wir können nämlich nur die Angaben solcher Thermoskope der Intensität der sie treffenden Strahlen proportional setzen, deren auffangende Flächen mit Russ bedeckt sind. Bei jeder andern Fläche hängen die Angaben des Thermoskopes nicht nur von der Intensität, sondern auch von der Qualität der Strahlen ab, welche das Thermoskop treffen.

Wie eine direkte Messung des Emissionsvermögens äusserst schwierig ist, so auch diejenige des Absorptionsvermögens der Körper für Wärme; man hat sich daher im allgemeinen damit begnügt, das Absorptionsvermögen der verschiedenen Substanzen mit einander zu vergleichen. Da nun der Russ, wie er das stärkste Emissionsvermögen hat, so auch das stärkste Absorptionsvermögen hat, so hat man stets das Verhältniss des Absorptionsvermögens der Körper zu demjenigen des Russes aufgesucht und indem man letzteres als 1 setzt, diese Verhältnisszahl als das Absorptionsvermögen der Körper bezeichnet.

Die ersten Versuche dieser Art rühren von Leslie [1]) her; er stellte einen mit kochendem Wasser gefüllten Metallwürfel einem Hohlspiegel gegenüber, in dessen Brennpunkt sich die Kugel eines Luftthermometers befand, welche mit den zu untersuchenden Substanzen überzogen war. Bezeichnen wir den Ueberschuss der Temperatur, welche die Thermometerkugel annahm über diejenige der Umgebung, als sie mit Russ überzogen war, mit $t_1$ und das Absorptionsvermögen des Russes mit $A_1$, bezeichnen wir ferner denselben Temperaturüberschuss, als die Kugel mit einer andern Substanz bedeckt war, mit $t$ und das Absorptionsvermögen dieser Substanz mit $A$, so nahm Leslie an, dass

$$\frac{A}{A_1} = \frac{t}{t_1}.$$

Diese Annahme ist indess unrichtig; denn der bestimmte Temperaturüberschuss des Thermometers wird dadurch erreicht, dass es in der Zeiteinheit ebenso viel Wärme abgibt, als es erhält. Bezeichnet $Q$ die auf das Thermometer fallende Wärmemenge, so ist die absorbirte Menge in den beiden Fällen

$$Q\,A \qquad Q\,A_1.$$

1) *Leslie*, Inquiry on the nature of heat. London 1804.

Sind $E$ und $E_1$ die Emissionsvermögen der mit den Substanzen bestrichenen Thermometerkugel, so sind die von derselben ausgestrahlten Wärmemengen in den beiden Fällen

$$S\,E\,t \qquad S\,E_1\,t_1.$$

Daraus folgt

$$\frac{A}{A_1} = \frac{E}{E_1} \cdot \frac{t}{t_1}.$$

Der Temperaturüberschuss $t$ ändert sich also nicht nur mit dem Absorptionsvermögen, sondern auch mit dem Emissionsvermögen der Thermometerkugel.

Melloni [1]) wandte ein anderes Verfahren an. Er nahm eine dünne Kupferscheibe, etwas grösser als die Oeffnung des konischen Reflectors an der Thermosäule, überzog sie auf der einen Seite mit Russ, auf der andern Seite mit der zu untersuchenden Substanz, und befestigte sie dicht vor dem Reflector, mit der geschwärzten Seite der Thermosäule zugewandt. Darauf liess er auf die Scheibe die Strahlen einer Wärmequelle fallen, dieselben trafen die zu untersuchende Substanz und wurden von ihr absorbirt. In Folge der Absorption erwärmt sich die Platte, erreicht nach einiger Zeit ein Maximum der Temperatur, und strahlt dann gegen die Thermosäule aus. Da nun gegen die Thermosäule in allen Fällen die schwarze Russschicht ausstrahlt, so könnte man auf den ersten Blick glauben, dass das Absorptionsvermögen der auf der einen Seite aufgetragenen Substanz der grössten Ablenkung der Galvanometernadel, somit also dem Temperaturüberschuss der Scheibe über diejenige der Umgebung zur Zeit des Maximums proportional sei. Eine genauere Betrachtung zeigt indess, dass dem nicht so ist. Das Temperaturmaximum wird eintreten, wenn die von der Scheibe aufgenommene Wärmemenge der abgegebenen gleich ist. Bezeichnen wir die dieselbe treffende Wärmemenge mit $Q$, das Ausstrahlungsvermögen des Russes mit $E_1$, der Substanz mit $E$ und die Oberfläche der einen Scheibenseite mit $S$, so ist die Bedingungsgleichung des Temperaturmaximums

$$Q \,.\, A = S\,(E + E_1) \,.\, t,$$

worin $t$ den Ueberschuss der Temperatur der Scheibe über diejenige der Umgebung zur Zeit des Maximums bedeutet. Ist die Scheibe auf beiden Seiten mit Russ bedeckt, so ist die Bedingung des Maximums

$$Q \,.\, A_1 = 2\,S\,E_1 \,.\, t_1,$$

demnach

$$\frac{A}{A_1} = \frac{E + E_1}{2\,E_1} \cdot \frac{t}{t_1}.$$

Die Versuche reichen indess hin, um im allgemeinen die Aenderungen der Absorptionsvermögen bei den verschiedenen Körpern aus den Verhältnissen $\frac{t}{t_1}$ zu charakterisiren, und das war es auch, was Melloni mit diesen Versuchen

---

1) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. XXXV.

bezweckte. Die von Melloni beobachteten Verhältnisse $\frac{t}{t'}$ sind in 1
Tabelle zusammengestellt.

| Substanzen | Locatelli's Lampe | Glühendes Platin | Kupfer 400° | K |
|---|---|---|---|---|
| Russ | 100 | 100 | 100 | |
| Tusch | 96 | 95 | 87 | |
| Bleiweiss | 53 | 56 | 89 | |
| Hausenblase | 52 | 54 | 64 | |
| Gummilack | 43 | 47 | 70 | |
| Metallfläche | 14 | 13,5 | 13 | |

Es ergibt sich somit, dass das Absorptionsvermögen der versc
Körper gegen dieselben Wärmestrahlen, und derselben Körper ge
schiedene Wärmestrahlen ein sehr verschiedenes ist. Das Verhält
Absorptionsvermögen derselben Körper für verschiedene Wärmestrah
sogar durch obige Zahlen genau gemessen. Denn da das Emissionsv
der Platte bei den geringen Temperaturverschiedenheiten derselben
ist, wenn sie mit denselben Substanzen bedeckt ist, so sind die Bed
gleichungen für die Temperaturmaxima, wenn die Wärmemenge $Q$
dener Strahlenarten dieselbe treffen, und $A$, $A'$ die verschiedenen Abs
vermögen sind,

$$Q\,A = S\,(E + E_1)\,.\,t$$
$$Q\,A' = S\,(E + E_1)\,.\,t'$$

und daraus

$$\frac{A}{A_1} = \frac{E + E_1}{2\,E_1} \cdot \frac{t}{t_1};\ \frac{A'}{A_1} = \frac{E + E_1}{2\,E_1} \cdot \frac{t'}{t_1},$$

oder

$$A : A' = \frac{t}{t_1} : \frac{t'}{t_1}.$$

Das Absorptionsvermögen des Bleiweisses für die verschiedenen
strahlen verhält sich also strenge wie 53 : 56 : 89 : 100, es nim
immer mehr zu, je weniger brechbar die Wärmestrahlen sind, wel
Bleiweiss treffen.

Genaue Bestimmungen des Absorptionsvermögens einer Anz
Körpern, bezogen auf jenes des Russes, haben erst De la Provost
Desains[1]) nach einer Methode ausgeführt, welche ganz exakt ist.

Wenn ein Thermometer in einer Umgebung von bestimmter Ten
unter der Einwirkung einer constanten Wärmequelle einen stationären
annimmt, so ist die Wärmemenge, welche es in der Zeiteinheit
genau gleich derjenigen, welche es an seine Umgebung abgibt. Die

1) *De la Provostaye* und *Desains*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér.
Krönig's Journal für Physik etc. des Auslandes Bd. I.

menge, welche das Thermometer erhält, ist dann proportional dem Absorptionsvermögen der dasselbe bedeckenden Substanz oder gleich $Q\,.\,A$. Wenn nun die Wärmequelle von dem Thermometer aus nur unter einem kleinen Winkel erscheint, so darf man die von dem Thermometer abgegebene Wärmemenge gleich derjenigen setzen, welche es abgeben würde, wenn die Wärmequelle nicht vorhanden wäre, also auch die Stelle, welche die Wärmequelle einnimmt, die Temperatur der sonstigen Umgebung hätte. Diese Wärmemenge ist nun aber offenbar gleich der Abkühlungsgeschwindigkeit des Thermometers multiplicirt mit der Wärmemenge, $P\,.\,c$, welche das Thermometer abgibt, wenn es sich um $1^0$ abkühlt. Nun ist die Abkühlungsgeschwindigkeit nach §. 26

$$V = \frac{SE}{Pc} \cdot t_0,$$

es ist daher

$$Q\,.\,A = P\,.\,c\,.\,V\,.$$

Da nun die Temperatur des Thermometers bei allen diesen Versuchen nur wenige Grade höher war als diejenige der Umgebung, so kann man die Abkühlungsgeschwindigkeit aus der beobachteten Erkaltung in der Zeit $x$ nach §. 26 aus der Gleichung

$$t = t_0\, e^{-\frac{SE}{Pc} \cdot x}$$

oder

$$\frac{SE}{Pc} = \frac{\log t_0 - \log t}{x\,.\,\log e}$$

berechnen.

Man erwärmt zu dem Ende das mit der zu untersuchenden Substanz bedeckte Thermometer bis zu jener Temperatur $t_0$, welche die Versuche als diejenige ergeben haben, welche durch die Strahlung der Wärmequelle erreicht wird, lässt in Abwesenheit der Wärmequelle erkalten, und berechnet $V$.

Bedeckt man dann dasselbe Thermometer mit Russ, und stellt dieselben Versuche an, so erhält man ganz ebenso für das mit Russ bedeckte Thermometer

$$Q\,.\,A_1 = P\,.\,c\,.\,V_1$$

und daraus

$$A = A_1 \cdot \frac{V}{V_1}\,.$$

Das zu den Versuchen benutzte Thermometer wurde in eine Hülle eingeschlossen, deren Temperatur bekannt war. Die eine Seite derselben war mit einer Glaslinse versehen, in deren Brennpunkt sich das Thermometer befand, und durch welche die Wärmestrahlen eintraten. Um genau die Temperatur des Maximums $t_0$ zu bestimmen, wurde so verfahren, dass man zunächst das Thermometer sich erwärmen liess und die Temperatur $t'_0$ beobachtete, bis zu welcher es stieg. Darauf wurde es durch Annäherung eines glühenden Stabes etwas weiter erwärmt und die Temperatur $t''_0$ beobachtet, bis zu welcher es unter stetiger Wirkung der Wärmequelle fiel. Waren diese beiden Temperaturen einander nicht gleich, so wurde aus denselben das Mittel genommen.

Folgende Tabelle enthält die von den beiden Physikern erhaltenen Resultate:

| Substanzen | Absorptionsvermögen für Sonnenwärme | Lampenwärme |
|---|---|---|
| Russ | 100 | 100 |
| Platinmohr | — | 100 |
| Zinnober | — | 28,5 |
| Bleiweiss | 19 | 21 |
| Silber als Pulver | — | 21 |
| Blattsilber | 7,5 | — |
| Blattgold | 13,0 | 4,0. |

Diese Zahlen geben nicht das absolute Absorptionsvermögen, sondern das der Körper bezogen auf das des Russes als 1, d. h. wenn Russ 100 absorbirt, so absorbiren Blattsilber 7,5, Gold 13,0 der auf sie fallenden Sonnenwärme. Da indess das Absorptionsvermögen des Russes fast gleich 1 ist, so können diese Zahlen von dem absoluten Absorptionsvermögen sich nur wenig unterscheiden. Das beweisen auch folgende Angaben von De la Provostaye und Desains [1]) über das absolute Absorptionsvermögen einer grossen Zahl Metalle. Dasselbe wurde aus dem Reflexionsvermögen der Metalle berechnet, indem sie voraussetzten, dass spiegelnde Metalle keine Wärme diffus reflectiren, also berechnet nach der Gleichung

$$A = 1 - R.$$

Der Einfallswinkel, für welchen die reflectirten Intensitäten bestimmt waren, wich nur wenig von $0^0$ ab.

Es sind darnach die Absorptionsvermögen von:

| Substanzen | Für die Wärme der Sonne | Argand's Lampe | Locat. Lampe | Kupfer 400° |
|---|---|---|---|---|
| Stahl | 0,42 | 0,34 | 0,175 | — |
| Spiegelmetall | 0,34 | 0,30 | 0,145 | — |
| Platin | 0,39 | 0,30 | 0,17 | 0,105 |
| Zink | — | 0,32 | 0,19 | — |
| Zinn | — | 0,32 | 0,15 | — |
| Messing | — | 0,16 | 0,07 | 0,055 |
| Gold | 0,13 | — | 0,045 | 0,045 |
| Plattirt. Silber | 0,08 | 0,035 | 0,025 | — |

Wie man sieht, stimmen die für Gold und plattirtes Silber erhaltenen Zahlen vollständig mit denen der obigen Tabelle überein.

1) *De la Provostaye* und *Desains*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXX. Krönig's Journal Bd. I.

## §. 28.

**Beziehung zwischen dem Absorptionsvermögen und Emissionsvermögen.** In den bisherigen Untersuchungen über die Wärmeausstrahlung haben wir gesehen, dass ein Körper so lange Wärme ausstrahlt, als ihm ein anderer kälterer gegenübersteht, dass die Ausstrahlung um so stärker ist, als seine Temperatur höher ist wie diejenige der Umgebung, und schwächer wird, je mehr die Temperaturen einander gleich werden. Wenn andererseits ein Körper von einem andern Wärme erhält, so absorbirt er von derselben einen Theil seinem Absorptionsvermögen gemäss, und seine Temperatur steigt, bis die von ihm absorbirte Wärmemenge gleich derjenigen ist, welche er in derselben Zeit an seine Umgebung abgibt. In einer Umgebung von niedrigerer Temperatur wird daher ein Körper so lange Wärme ausstrahlen, und die Umgebung so lange Wärme absorbiren müssen, bis die Temperatur beider gleich geworden ist. In einer Umgebung von derselben Temperatur kann also ein Körper, wie es auch die tägliche Erfahrung beweist, seine Temperatur nicht ändern.

Man kann indess den Strahlungsvorgang noch in einer andern Weise auffassen, welche der Natur der Strahlung jedenfalls angemessener ist.

Ohne auf die Natur der Emission näher einzugehen, ist es wohl unzweifelhaft, dass, wenn ein Körper eine solche Temperatur hat, dass er überhaupt Wellenbewegungen des Aethers veranlassen kann, er es dann nicht nur thuen wird, wenn ihm ein Körper niedrigerer Temperatur gegenübersteht, sondern immer, auch dann, wenn ihm ein wärmerer Körper oder ein Körper gleicher Temperatur gegenübersteht. Denn die Anwesenheit eines andern Körpers kann im Verhältniss des erstern zu dem ihn umgebenden und erfüllenden Aether keine Aenderung herbeiführen; im Gegentheil, so lange die Ursache der Aetherschwingungen, welche wir als Wärme empfinden, fortdauert, muss auch diese selbst fortdauern.

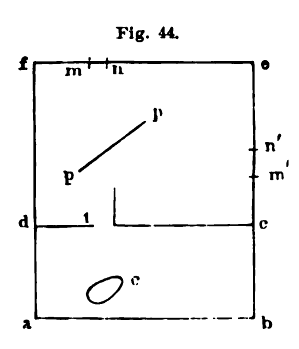
Die Intensität der Strahlung, welche ein Körper aussendet, wird dann nach dieser Auffassungsweise eine Funktion der Temperatur sein, und zwar möglicherweise für die Strahlen verschiedener Wellenlänge eine verschiedene Funktion der Temperatur; alle diese Funktionen haben aber jedenfalls das gemeinsam, dass ihre Werthe mit steigender Temperatur grösser werden.

In einer Umgebung von niedrigerer Temperatur erkaltet ein Körper dann deshalb, weil er an seine Umgebung eine grössere Wärmemenge abgibt, als er von ihr erhält, er erwärmt sich in wärmerer Umgebung, weil er mehr Wärme von aussen empfängt, als er nach aussen abgibt; diese Differenzen sind es, welche wir mit unsern Apparaten beobachten; werden dieselben gleich Null, so können uns unsere Apparate keine Auskunft geben, da an ihnen sich dann keine Aenderungen zeigen. In einer Umgebung gleicher Temperatur, in der ein Körper seine Temperatur nicht ändert, muss nun aber diese Differenz gleich Null sein, deshalb entzieht sich dann die Strahlung unserer Beobachtung.

Diese Anschauungsweise der Strahlung führt in consequenter Durch führung zu dem im §. 41 des zweiten Theiles bereits angeführten Kirchhoff' schen Satze, nach welchem das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermöge und dem Absorptionsvermögen für Licht und Wärme, wenn beide Vermöge auf dieselbe Wellenlänge bezogen werden, für alle Körper bei ein und derselbe Temperatur dasselbe sei[1]). Wir haben damals mit Zugrundelegung eine bestimmten Anschauung über den Vorgang der Emission diesen Satz plausibe gemacht, wegen des Beweises desselben indess auf diese Stelle verwiesen. Es bedarf nämlich, wie Kirchhoff gezeigt hat[2]), gar keiner nähern Kenntniss de Vorganges der Emission oder Absorption zum Beweise dieses Satzes, er folgt ohne weiteres aus der Thatsache, dass ein Körper in einer Umgebung gleiche Temperatur seine Temperatur nicht ändert, in Verbindung mit der soeben angeführten Anschauung der Strahlung.

Nach dieser Anschauungsweise rührt die Unveränderlichkeit der Temperatur eines solchen Körpers daher, dass er genau dieselbe Wärmemenge ar seine Umgebung abgibt, welche er von derselben wieder erhält; wir könner sogar noch weiter sagen, dass das Temperaturgleichgewicht nur dann bestehen kann, wenn die Wärmemenge, welche der Körper zu irgend einem Flächen stücke der Umgebung sendet, gleich ist der Wärmemenge, welche er von dem selben zurück erhält. Um zunächst diesen Satz nachzuweisen, denken wir un einen Körper $c$ Fig. 44, der weder Wärme durchlässt, noch reflectirt, sondern alle auf ihn fallende Wärme absorbirt, also einen nach der schon im zweiten Bande angewandten Be zeichnung vollkommen schwarzen Körper, dessen sonstige Beschaffenheit im übrigen gleichgültig ist in einer Hülle $abcd$, welche ebenfalls vollkommen schwarz ist und nach aussen weder Wärme abgibt, noch auch Wärme empfängt. Körper und Hülle werden dann bald ihre Temperaturen ausgleichen und von da an wird die Temperatur constant sein. Jenseits der Hülle $a\,b\,c\,d$ denke man sich eine zweite ebensolche $c\,e\,f\,d$, ebenfalls vollkommen schwarz und von der gleichen Temperatur. Nun werde in die Fläche $cd$ eine sehr, strenge genommen unendlich, kleine Oeffnung 1 angebracht, so wird durch diese eine gewisse Wärmemenge zu der Fläche $ef$ strahlen, ein Stück von dieser Fläche treffen und dort vollständig absorbirt werden. Dafür wird aber die Fläche $mn$ Wärme durch 1 nach $c$ senden, die von $c$ vollständig absorbirt wird; da das Gleichgewicht der Temperatur nicht gestört wird, so folgt zunächst, dass die gesammte Wärmemenge, welche der Körper $c$ empfängt auch jetzt noch gleich derjenigen ist, welche er aussendet. Nun denke man sich die

Fig. 44.




1) Man sehe Bd. II. p. 233.
2) *Kirchhoff*, Poggend. Ann. Bd. CIX.

Fläche $mn$ ersetzt durch einen vollkommen spiegelnden, das heisst Wärme weder durchlassenden noch absorbirenden Hohlspiegel, dessen Mittelpunkt in den Mittelpunkt der Oeffnung 1 fällt. Auch dann muss, da alles dieselbe Temperatur hat und keine Wärme entweichen kann, die Temperatur des ganzen Systemes dieselbe bleiben, also der Körper $c$ so viel Wärme empfangen, als er aussendet. Da aber der Körper $c$ jetzt genau dieselben Strahlen aussendet als in dem vorigen Falle, in welchem in $mn$ die schwarze Fläche war, so muss er auch genau dieselbe Menge wieder erhalten. In dem zuletzt betrachteten Falle erhält nun aber der Körper $c$ jene Wärme nicht, welche ihm vorher die schwarze Fläche $mn$ durch die Oeffnung 1 zusandte, dafür erhält er aber in Folge der Spiegelung alle die Strahlen wieder, welche er selbst durch die Oeffnung 1 zur Fläche $mn$ ausgesandt hat; es müssen somit die beiden Wärmemengen gleich sein, oder allgemein diejenige Wärmemenge, welche der Körper zu irgend einem Flächenstücke der Umgebung sendet, muss genau gleich sein jener, welche er von demselben Flächenstücke der Umgebung erhält. Da wir nun über die Natur und Gestalt des Körpers $c$ keine andere Voraussetzung gemacht haben, als dass er vollkommen schwarz sei, so gilt der Satz allgemein für alle schwarzen Körper.

Wir können nun aber noch weiter beweisen, dass für vollkommne schwarze Körper das Temperaturgleichgewicht nur dann bestehen kann, wenn jene Gleichheit besteht für die Strahlen gleicher Wellenlänge, das heisst, wenn der Körper $c$ nach $mn$ genau so viel Strahlen irgend einer Wellenlänge $\lambda$ sendet, als er auch von dorther erhält.

Um dieses nachzuweisen sei $e\,d\lambda$ die Strahlenmenge einer bestimmten Wellenlänge $\lambda$, welche der Körper $c$ durch die Oeffnung 1 zur Fläche $mn$ sendet, worin $e$, welche wir mit Kirchhoff das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers $c$ nennen wollen, eine Funktion der Wellenlänge ist und ausserdem von der Lage und Grösse der Oeffnung 1 und der Fläche $mn$ abhängt. Die gesammte Wärmemenge, welche von dem Körper $c$ aus durch die Oeffnung 1 zur Fläche $mn$ hindringt, ist dann die Summe der Werthe $e d\lambda$ für alle möglichen zwischen 0 und $\infty$ liegenden Werthe der Wellenlängen $\lambda$, oder gleich $\int_0^\infty e\,d\lambda$.

Wir denken uns nun in den Weg der durch 1 nach $mn$ dringenden Strahlen eine Platte $pp$ so aufgestellt, dass das virtuelle Bild der Oeffnung $mn$ in der schwarzen Wand $cc$ in $m'n'$ liegt, was jedenfalls möglich ist, da die Lage der Wand $cc$ ganz willkürlich ist. Die Platte $pp$ sei so dünn, dass sie in den sichtbaren Strahlen die Farben dünner Blättchen zeigt, sie habe einen von 1 nur unendlich wenig verschiedenen Brechungsexponenten, und sei so beschaffen, dass sie gar keine Wärme absorbirt, sondern alle sie treffende Wärme entweder durchlässt oder reflectirt, und dass sie auch gar keine Wärme aussendet. Das Temperaturgleichgewicht wird dadurch nicht gestört; da nun ausserdem die von $c$ ausgestrahlte Wärme nicht dadurch geändert ist, so muss

auch die nach $c$ zurückkommende Wärme noch dieselbe sein. Von der vo
$mn$ herkommenden Wärme wird aber jetzt ein Theil an $pp$ nach $df$ reflectir
so dass nur eine gewisse Menge $S$ derselben durch 1 zu $c$ kommt; daf
gelangt aber jetzt auch eine gewisse Menge $Q$ der von $m'n'$ ausgehend
Wärme durch Reflexion an $pp$ nach $c$, und es folgt aus dem Temperatu
gleichgewicht, dass

$$S + Q = \int_0^\infty e\,d\lambda.$$

Nun sei in $m'n'$ anstatt der schwarzen Fläche ein vollkommen spiegel
der Hohlspiegel angebracht, dessen Mittelpunkt im Mittelpunkte des virtuell
Bildes liegt, welches $pp$ von der Oeffnung 1 entwirft. Das Gleichgewicht d
Temperatur kann dadurch nicht gestört werden. Durch Fortnahme d
schwarzen Fläche $m'n'$ ist nun aber dem Körper $c$ die Wärmemenge $Q$ en
zogen, es muss deshalb die durch Spiegelung an dem dort jetzt angebracht
Hohlspiegel zurückgeworfene und durch Reflexion an $pp$ nach $c$ gelangen
Wärme gleich jener Wärmemenge $Q$ sein. Die durch diese beiden Spiegelung
nach $c$ gelangende Wärme setzt sich nun aus zwei Theilen zusammen. Z
nächst gelangt eine gewisse von der Wand $fd$ durch $pp$ zum Spiegel gestrahl
Wärme nach ihrer dortigen und einer zweiten Reflexion an $pp$ durch 1 na
$c$, sie sei gleich $R$. Dann aber wird ein Theil der von $c$ durch 1 ausstrahlende
Wärme an $pp$ nach $m'n'$ reflectirt. Diese Wärme wird in Folge der angeno
menen Orientirung des Hohlspiegels und weil derselbe als vollkomme
spiegelnd angenommen ist, in derselben Richtung und vollständig nach $p$
zurückgeworfen und von dort nach einer nochmaligen Reflexion zu $c$ zurück
gesandt. Setzen wir den Reflexionscoefficienten bei der gegebenen Lage un
Dicke der Platte $pp$ für Wärme von der Wellenlänge $\lambda$ gleich $r$, so ist die zu
Spiegel gelangende Wärmemenge $\int_0^\infty e\,d\lambda\,.\,r$; nach der Rückkehr vom Spieg
werden die Strahlen unter denselben Verhältnissen an $pp$ reflectirt, sie werde
also $\int_0^\infty e\,d\lambda\,.\,r^2$; und diese Menge ist es, welche nach $c$ zurückkehrt. Dies
Wärmemenge mit der vorhin als $R$ bezeichneten zusammengenommen mus
nun gleich $Q$ sein, oder

$$\int_0^\infty e\,d\lambda\,.\,r^2 + R = Q.$$

Die Werthe von $Q$ und $R$ in dieser Gleichung können wir nun leich
durch $e$ und $r$ ausdrücken. Ist die Platte $pp$ nicht vorhanden, so sendet $m'$
genau so viel Wärme durch 1 nach $c$, wie $c$ durch 1 nach $mn$ sendet, als
$\int_0^\infty e\,d\lambda$. Durch Anbringen der Platte wird von dieser Wärme, da die Strahle
die Platte unter demselben Winkel treffen wie die von $c$ herkommende
gegen die Hülle hin reflectirt $\int_0^\infty e\,d\lambda\,.\,r$. Diese Menge wird durch die von $m'n'$
herkommende, wenn in $m'n'$ eine schwarze Fläche ist, ersetzt, es ist demnach

$$Q = \int_0^\infty e\,d\lambda\,.\,r.$$

Damit wird

$$\int_0^\infty e\,d\lambda\,.\,r^2 + R = \int_0^\infty e\,d\lambda\,.\,r,$$

somit

$$R = \int_0^\infty e\,d\lambda\,.\,r - \int_0^\infty e\,d\lambda\,.\,r^2 = \int_0^\infty e\,d\lambda\,r\,(1 - r).$$

Denken wir uns jetzt den Körper $c$ durch einen andern schwarzen Körper von derselben Temperatur ersetzt, dessen Emissionsvermögen in der eben angegebenen Bedeutung für die Wellenlänge $\lambda$ gleich $e'$ sei, so dass also die von demselben durch die Oeffnung 1 ausgesandte Wärme gleich $\int_0^\infty e'\,d\lambda$ ist, so muss auch jetzt Gleichgewicht der Temperatur bestehen. Ist aber im übrigen die Anordnung ganz genau die zuletzt angenommene, so muss auch jetzt

$$\int_0^\infty e'\,d\lambda\,.\,r^2 + R = Q$$

sein. Daraus folgt aber unmittelbar

$$\int_0^\infty e\,d\lambda\,.\,r^2 - \int_0^\infty e'\,d\lambda\,.\,r^2 = \int_0^\infty (e - e')\,d\lambda\,.\,r^2 = 0.$$

Der Werth von $r$ hängt nach der Theorie der Farben dünner Blättchen (II. Bd. p. 354) und der Reflexion (II. Bd. p. 442) in ganz bestimmter Weise von der Dicke der Platte $pp$, der Wellenlänge der auf die Platte fallenden Strahlen, dem Einfallswinkel und dem Brechungsexponenten der Platte ab, wir können ihn schreiben

$$r = \varrho\,.\,\sin^2\frac{\varDelta\,.\,\cos i'}{\lambda}\cdot 2\pi,$$

wenn $\varDelta$ die Dicke der Patte und $i'$ der Brechungswinkel der Strahlen im Innern der Platte ist. Damit wird

$$\int_0^\infty (e - e')\,d\lambda\,.\,\varrho^2\,\sin^4\frac{\varDelta\,.\,\cos i'}{\lambda}\cdot 2\pi = 0.$$

Da nun diese Gleichung für jede Dicke $\varDelta$ der Platte bestehen muss, so muss für jeden Werth von $\lambda$

$$e = e'$$

sein. Es folgt das, wie Kirchhoff nachweist[1]), direkt aus der Form jener Summe, einerlei welche Funktion von $\lambda$ das Emissionsvermögen $e$ sein mag.

Es ergibt sich somit, dass wenn Temperaturgleichgewicht ist, ein vollkommen schwarzer Körper zu der Fläche $mn$ genau so viel Wärme der bestimmten Wellenlänge $\lambda$ sendet, als er von dieser Fläche erhält, da die Gleichheit des Emissionsvermögens, $e = e'$ für jede Wellenlänge $\lambda$ bestehen muss.

Es ergibt sich aber aus jener Betrachtung, dass das Emissionsvermögen schwarzer Körper von ihrer sonstigen Natur und Beschaffenheit ganz unab-

1) *Kirchhoff*, Poggend. Ann. Bd. CIX. p. 281.

hängig ist, dass das Emissionsvermögen in der §. 26 ihm gegebenen Bedeutung bei schwarzen Körpern nur eine Funktion der Wellenlänge und der Temperatur ist. Bezeichnen wir nämlich mit $J$ die Intensität der von der Flächeneinheit eines schwarzen Körpers in normaler Richtung ausgehenden Strahlen und mit $w_1$ und $w_2$ die Projectionen der Oeffnung 1 und der Fläche $mn$ senkrecht zur Axe des nach $mn$ gesandten Strahlenbündels und mit $s$ den Abstand der Fläche $mn$ von dem schwarzen Körper, so ist

$$e = J \cdot \frac{w_1 \cdot w_2}{s^2}$$

und die Grösse $J$ hierin, welche lediglich von der Wellenlänge und der Temperatur des schwarzen Körpers abhängt, ist das, was wir §. 26 das normale Emissionsvermögen nannten. Wie wir sahen, unterscheidet sich das totale Emissionsvermögen von dem normalen nur durch einen constanten Coefficienten, so dass also das totale Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers nur von der Wellenlänge der ausgesandten Strahlen und der Temperatur des Körpers abhängt. Für eine gegebene Wellenlänge ist bei einer und derselben Temperatur das Emissionsvermögen aller schwarzen Körper dasselbe.

Mit Hülfe der bisher bewiesenen Sätze können wir jetzt das Verhältniss zwischen Emissions- und Absorptionsvermögen für einen beliebigen Körper untersuchen. Wir denken uns zu dem Ende zunächst wieder die Anordnung wie zu Anfang, nur dass der Körper $c$ kein schwarzer, sondern ein beliebiger ist. In der schwarzen Hülle $abcd$ wird dann, wenn alles dieselbe Temperatur hat, Temperaturgleichgewicht sein. Nun werde die Oeffnung 1 geöffnet, die Fläche $mn$ sendet dann, wie vorher bewiesen wurde, die Menge $\int_0^\infty e\,d\lambda$ durch 1 zu dem Körper $c$. Ist nun $A$ das Absorptionsvermögen dieses Körpers, so absorbirt derselbe von dieser Wärmemenge die Quantität $\int_0^\infty e\,d\lambda \,.\, A$. Der Rest oder $\int_0^\infty e\,d\lambda\,(1 - A)$ wird an $c$ gegen die Hülle reflectirt und dort absorbirt. Bezeichnen wir nun das Emissionsvermögen des Körpers $c$, in dem Sinne, wie wir es für den schwarzen Körper mit $e$ bezeichneten, mit $E$, so sendet der Körper $c$ durch 1 zu $mn$ die Menge $\int_0^\infty E\,d\lambda$. Ausserdem wird aber jetzt eine gewisse Wärmemenge, welche von der Hülle $abcd$ her auf den Körper $c$ fällt, durch 1 nach $mn$ reflectirt, sie sei $\int_0^\infty M\,d\lambda$. Da das Temperaturgleichgewicht durch das Oeffnen von 1 nicht gestört ist, so muss zunächst die durch 1 nach $mn$ dringende Wärme gleich der von $mn$ durch 1 zurückkehrenden Wärme sein, es muss also

$$\int_0^\infty e\,d\lambda \,.\, A + \int_0^\infty e\,d\lambda\,(1 - A) = \int_0^\infty E\,d\lambda + \int_0^\infty M\,d\lambda$$

sein. Da nun ferner auch die Temperatur des Körpers $c$ ungeändert bleibt, so muss

$$\int_0^\infty e\,d\lambda\,.\,A = \int_0^\infty E\,d\lambda$$

und damit

$$\int_0^\infty e\,d\lambda\,(1 - A) = \int_0^\infty M\,d\lambda$$

sein.

Denken wir uns jetzt die Platte $pp$ eingesetzt, so wird jetzt die durch 1 nach $c$ dringende Wärme wieder in die beiden Theile $S$ und $Q = \int_0^\infty e\,d\lambda\,.\,r$ zerlegt, von deren letzterem der Körper $c$ die Menge $\int_0^\infty e\,d\lambda\,.\,r\,.\,A$ absorbirt. Wird nun in $m'n'$ wieder der Hohlspiegel eingesetzt, so wird dem Körper $c$ diese Wärmemenge entzogen; da aber das Temperaturgleichgewicht auch dann bestehen muss, so muss dem Körper $c$ durch Spiegelung genau so viel Wärme wieder zugeführt werden. Die durch Spiegelung zu $c$ gelangende Wärme setzt sich nun aus drei Theilen zusammen.

1. Von der von $c$ ausgesandten Menge $\int_0^\infty E\,d\lambda$ wird an $pp$ die Menge $\int_0^\infty E\,d\lambda\,.\,r$ nach $m'n'$ und von dort nach $pp$ zurück reflectirt; von $pp$ kehrt dann durch nochmalige Reflexion die Wärme $\int_0^\infty E\,d\lambda\,.\,r^2$ nach $c$ zurück, von welcher $\int_0^\infty E\,d\lambda\,.\,r^2\,.\,A$ absorbirt wird.

2. Von der durch 1 austretenden Menge $\int_0^\infty M\,d\lambda = \int_0^\infty e\,d\lambda\,(1 - A)$ wird durch zweimalige Reflexion an $pp$ und einmalige an $m'n'$ die Menge $\int_0^\infty e\,d\lambda\,(1 - A)\,.\,r^2$ nach $c$ zurückgesandt und von dieser dann $\int_0^\infty e\,d\lambda\,(1 - A)\,r^2\,.\,A$ absorbirt.

3. Es gelangt jetzt gerade wie vorhin, als wir annahmen, $c$ sei vollkommen schwarz, durch 1 nach $c$ die Wärmemenge $R = \int_0^\infty e\,d\lambda\,(1 - r)\,r$, von welcher $\int_0^\infty e\,d\lambda\,(1 - r)\,r\,.\,A$ absorbirt wird. Die Summe dieser drei Wärmemengen muss gleich derjenigen sein, welche durch Anbringen des Spiegels $m'n'$ dem Körper $c$ entzogen ist, oder es muss

$$\int_0^\infty E\,d\lambda\,.\,r^2 A + \int_0^\infty e\,d\lambda\,(1 - A)\,r^2 A + \int_0^\infty e\,d\lambda\,(1 - r)\,r\,.\,A = \int_0^\infty e\,d\lambda\,r\,A$$

sein. Indem wir diese vier Summen zusammenziehen und unter einem Summenzeichen vereinigen, wird

$$\int_0^\infty d\lambda\,\left\{E\,r^2 A + e\,r^2 A - e\,r^2 A^2 + e\,r\,A - e\,r^2 A - e\,r\,A\right\} = 0$$

und indem wir in der Klammer die gleichen und mit entgegengesetzten Vorzeichen behafteten Glieder fortheben,

$$\int_0^\infty d\lambda\,(E - e\,A)\,r^2\,A = 0,$$

eine Gleichung, aus welcher mit Berücksichtigung des Werthes von $r$ in derselben Weise, wie vorhin sich $e = e'$ ergab, mit Nothwendigkeit folgt, dass

$$E = e\,.\,A$$

$$\frac{E}{A} = e,$$

oder das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und Absorptionsvermögen für gegen die Fläche gleichgeneigte Strahlen derselben Wellenlänge und bei gleicher Temperatur genommen ist von der Natur der Fläche ganz unabhängig und für alle Körper dasselbe. Was aber für gegen die Fläche gleichgeneigte Strahlen gilt, gilt ebenso auch, wenn wir die Strahlen betrachten, welche die Fläche nach allen Richtungen aussendet und welche von allen Richtungen auf sie fallen, also für das Emissionsvermögen und das Absorptionsvermögen in den früher diesen Wörtern gegebenen Bedeutungen, vorausgesetzt, dass wir es für Strahlen derselben Wellenlänge und bei derselben Temperatur der Körper nehmen. Bedeuten deshalb jetzt $E$ das Emissionsvermögen irgend eines beliebigen, $e$ dasjenige eines schwarzen Körpers, $A$ das Absorptionsvermögen des erstern Körpers bei einer und derselben Temperatur und für irgend eine Wellenlänge in dem §. 26 und 27 angenommenen Sinne, so gilt auch dann die Beziehung

$$\frac{E}{A} = e, \quad E = e\,.\,A,$$

der Quotient aus dem Emissionsvermögen und Absorptionsvermögen ist gleich dem Emissionsvermögen des schwarzen Körpers, oder das Emissionsvermögen eines beliebigen Körpers ist gleich demjenigen eines schwarzen Körpers bei derselben Temperatur multiplicirt mit dem Absorptionsvermögen jenes Körpers.

Die hohe Bedeutung und grosse Fruchtbarkeit dieses Satzes tritt besonders bei den Lichterscheinungen hervor; wir haben in den §§. 41 und 42 des zweiten Bandes gesehen, wie mit Hülfe desselben sich die complicirten Erscheinungen der Absorption und Emission des Lichtes verstehen lassen. Bei der Untersuchung der Wärmestrahlen ist eine ins Einzelne gehende experimentelle Bestätigung des Satzes nicht zu erhalten, weil man dort nicht im Stande ist, Strahlen bestimmter Wellenlänge so scharf zu erkennen. Indess ergeben sich auch so aus diesem Satze eine Reihe von Folgerungen, welche theils die in den letzten Paragraphen mitgetheilten Erfahrungen erklären, theils durch ihre experimentelle Bestätigung eine neue Stütze des bewiesenen Satzes bilden.

Zunächst ergibt sich aus diesem Satze als eine nothwendige Folgerung, dass die Qualität der von einem Körper ausgesandten Strahlen nur abhängt von der Temperatur desselben, nicht von seiner Natur. Denn da

$$E = A\,.\,e$$

und $e$ für eine gegebene Wellenlänge nur eine Funktion der Temperatur ist, so

lgt, dass alle Körper, wenn sie überhaupt die betreffenden Strahlen aus-nden können, bei derselben Temperatur anfangen müssen dieselben Strahlen auszusenden. Wie wir §. 26 sahen, hat Draper diesen Satz schon früher experimentell aufgefunden, und Knoblauch hat gezeigt, dass bei 100° alle Körper ieselben Strahlenarten aussenden. Trotzdem aber kann das von verschiedenen örpern ausgesandte Strahlenbündel eine sehr verschiedene von der Natur des örpers abhängige Zusammensetzung haben, indem die Intensität der Strahlen iner bestimmten Wellenlänge wesentlich von dem Werthe von $A$ abhängt. Die . 26 erwähnten Versuche von De la Provostaye und Desains haben auch für ie Emission der Wärmestrahlen dieses nachgewiesen, wie wir früher es für as Licht allgemein gesehen haben.

In der Form

$$\frac{E}{e} = A$$

st der Kirchhoff'sche Satz der Ausdruck folgenden schon früher von Prevost[1]) ufgestellten und von Ritchie[2]), Melloni[3]) u. a. aus ihren Versuchen gefolgeren Gesetzes.

Das Emissionsvermögen eines Körpers für Strahlen irgend einer Wellenänge, bezogen auf jenes eines schwarzen Körpers, wofür, wie wir sahen, ohne edeutenden Fehler das des usses gesetzt werden darf, rird durch dieselbe Zahl ausedrückt als das Absorptionsermögen, oder kürzer, Aborptionsvermögen und Emisionsvermögen eines Körpers ür dieselben Strahlen und bei erselben Temperatur sind einnder gleich.

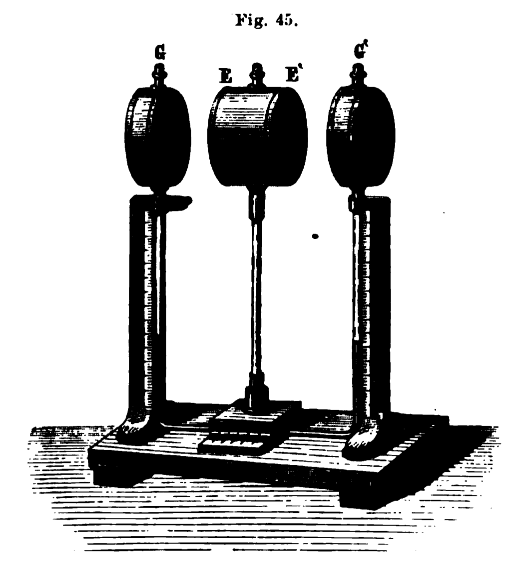


Fig. 45.

Ritchie bewies diesen Satz urch folgenden Versuch.

Zwischen die beiden Geässe $G$ und $G'$ Fig. 45, welche n einem grossen Differentialermometer die Stelle der ugeln vertraten, wurde ein ylinder $EE'$ von gleichem urchmesser als die Gefässe aufgestellt und mit heissem Wasser gefüllt. Die em Gefässe $G$ zugewandte Basis war mit einem Metallblatte bedeckt und mit

1) *Prevost*, Recherches physico-mécaniques sur la chaleur. Genève 1792.
2) *Ritchie*, Poggend. Ann. Bd. XXVIII.
3) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. XXXV.

einem ebensolchen Metallblatte war die dem mittlern Cylinder zugew
Fläche des Gefässes $G'$ bedeckt. Die Seite $E$ des mittlern Cylinders w
Russ überzogen und ebenso die dem mittlern Cylinder zugewandte Ba
Gefässes $G$. Im übrigen waren die Gefässe $G$ und $G'$ ganz gleich gearbe

Wenn dann die Abstände des mittlern Cylinders von den beiden G
genau dieselben waren, so bewegte sich die Flüssigkeitssäule in dem d
fässe verbindenden Rohre durchaus nicht; ein Beweis, dass die Temp
beider Gefässe genau dieselbe war.

Gegen das Gefäss $G$ strahlte die Metallfläche die Wärmemenge ,
wenn $t$ den Ueberschuss der Temperatur des mittlern Cylinders über je
Gefässes $G$ bedeutet; diese Wärmemenge wurde von der schwarzen Rus
fast vollständig absorbirt; bezeichnen wir das von 1 nur wenig versch
Absorptionsvermögen des Russes mit $a$, so war die absorbirte Wärme
$a \,.\, S E t$.

Gegen $G'$ strahlt die Russfläche $S\,e\,t$, von dieser absorbirt die M
fläche $G'$ die Menge $A \,.\, S\,e\,t$. Da die Temperatur beider Flächen
ist, so ist

$$a \,.\, S E t = A \,.\, S\,e\,t;\ \frac{E}{A} = \frac{e}{a},$$

oder, wenn man Emissionsvermögen und Absorptionsvermögen des R
gleich 1 setzt, ist $E = A$.

Vergleicht man die von Melloni für das Emissionsvermögen von
Bleiweiss, Hausenblase etc. bei 100° gefundenen Werthe (§. 26) mit de
demselben Forscher für das Absorptionsvermögen derselben Substanz
die Strahlen, welche eine Wärmequelle von 100° aussendet, gefundenen
then, so sind dieselben in der That vollständig dieselben. Ebenso ver
sich die von De la Provostaye und Desains gefundenen Werthe fü
Emissionsvermögen (§. 26) und das Absorptionsvermögen (§. 27) ve
dener Metalle für die dunklen Wärmestrahlen.

Einen sehr hübschen Beweis für die Richtigkeit dieses Satze
Tyndall[1]) geliefert. Zweien entgegengesetzten Flächen eines Leslie'
Würfels wurden je eine Zinnplatte den Würfelflächen parallel gegenü
stellt. Auf der den Würfelflächen entgegengesetzten Seite der Platten w
jeder Platte ein Wismuthstäbchen angelöthet, wodurch jede Platte i
Thermoelement verwandelt wurde. Die durch die Strahlung in diesen b
Thermoelementen erzeugten Ströme wurden dann in entgegengesetztem
durch ein Galvanometer geführt, so dass man an der Nadel des Galvanom
die der Differenz der Ströme entsprechende Ablenkung beobachtete.
wurden zunächst die dem Leslie'schen Würfel zugewandten Flächen b
Zinnplatten mit Russ bedeckt, und die Platten dann so aufgestellt, dass
rend jede für sich die Nadel des Galvanometers um 65° ablenkte, gar

1) *Tyndall,* Philosophical Magazin. IV. Series. Vol. XXXII.

blenkung eintrat. Dann wurde die eine der beiden Platten anstatt mit Russ it verschiedenen Pulvern bedeckt; da jetzt die Menge der von der Platte ab- rbirten Wärme kleiner war, hatte der von derselben ausgehende Strom eine eringere Stärke als der von der berussten Platte ausgehende, die Nadel des alvanometers wurde somit mit der Differenz der Ströme abgelenkt. Zieht an dann den der jetzigen Ablenkung entsprechenden Strom von dem durch lie schwarze Platte allein erzeugten der Ablenkung 65° entsprechenden Strom ab, so erhält man in dieser Differenz die Stärke des von der absorbirten Wärme erzeugten Stromes. Dieser Strom ist aber der Menge der von dem betreffenden auf die Platte gebrachten Pulver absorbirten Wärmemenge, also dem Ab- sorptionsvermögen des betreffenden Pulvers einfach proportional.

Folgende kleine Tabelle gibt die von Tyndall beobachteten Zahlen.

| | Ablenkung | Stromstärke |
|---|---|---|
| Die eine Platte bedeckt mit Russ | 65° | 163 |
| Eine Platte mit Russ, eine mit Steinsalz | 59° | 112 |
| " " " " " " Flussspath | 46° | 68 |
| " " " " " " roth. Bleioxyd | 40° | 45 |
| " " " " " " Kobaltoxyd | 37° | 42 |
| " " " " " " Schwefeleisen | 30° | 30 |

Die hieraus sich ergebenden Zahlen für das Absorptionsvermögen ver- glichen mit dem direkt an in derselben Weise mit Pulvern bedeckten Leslie'- schen Würfeln beobachtetem Emissionsvermögen zeigt folgende kleine Tabelle.

| Substanz | Absorptions- vermögen | Emissions- vermögen | Bezogen auf Russ = 1 |
|---|---|---|---|
| Steinsalz | 51 | 49 | 0,313 |
| Flussspath | 95 | 97,2 | 0,583 |
| Rothes Bleioxyd | 118 | 113 | 0,724 |
| Kobaltoxyd | 121 | 125 | 0,742 |
| Schwefeleisen | 133 | 131 | 0,816 |

Die Zahlen der beiden ersten Reihen stimmen fast vollständig überein. Das Absorptions- und Emissionsvermögen des Russes ist hier gleich 163 nach obiger Beobachtung; die letzte Reihe gibt das Absorptions- und Emissions- vermögen der Substanzen, jene des Russes gleich 1 gesetzt.

Mit Hülfe dieses Satzes kann man nun sofort von dem Emissionsvermögen der Körper auch auf das Absorptionsvermögen derselben schliessen; alles was das Emissionsvermögen derselben ändert, bedingt auch in demselben Sinne eine Aenderung des Absorptionsvermögens. Da nun Melloni und Knoblauch gezeigt haben, dass das Emissionsvermögen der Körper kleiner wird, wenn die Oberflächen derselben härter und dichter werden, so muss auch das Ab- sorptionsvermögen damit kleiner werden. Die Versuche von De la Provostaye und Desains bestätigen diesen Satz (§. 27). Im Zustande der feinsten Ver- theilung, so wie die Metalle als chemische Niederschläge erhalten werden, auf eine Fläche aufgetragen, ist die Oberfläche der Metalle jedenfalls am wenigsten

dicht; ihr Absorptionsvermögen muss daher dann am grössten sein. Wie wir sahen ist das Absorptionsvermögen des so erhaltenen Silbers sechsmal so gross als dasjenige von plattirtem Silber; Platinmohr hat ein Absorptionsvermögen dem des Russes gleich, metallisches Platin nur das Absorptionsvermögen 0,3.

## §. 29.

**Gesetze des Erkaltens.** Das Gesetz der Erkaltung eines Körpers, zu welchem wir früher durch die Annahme gelangten, dass die Wärmeabgabe proportional sei der Differenz der Temperatur desselben und der Umgebung, war, wie wir sahen, nur ein angenähert richtiges, nur so lange, als die Temperaturdifferenz kleine Werthe nicht überstieg. Schon die Versuche von Delaroche lieferten den Beweis, dass die Abkühlung bei grössern Temperaturdifferenzen rascher erfolgte als bei geringern. Zur Bestimmung der Erkaltungsgesetze waren die Versuche indess nicht ausreichend.

Betrachtet man die sämmtlichen Umstände, welche auf die Erkaltung von Einfluss sind, so muss das Gesetz ein äusserst verwickeltes sein. Dieselbe hängt nämlich davon ab, unter Voraussetzung des einfachsten Falles, dass in jedem Augenblicke die Temperatur des untersuchten Körpers an allen Stellen dieselbe ist, dass die an der Oberfläche stattfindende Erkaltung also sofort durch Wärmezufluss aus dem Innern wieder ersetzt wird, erstens von der Masse des Körpers, zweitens von seiner specifischen Wärme, drittens von der Grösse seiner Oberfläche und deren Emissionsvermögen, viertens von der Temperatur der Umgebung und dem Ueberschusse seiner Temperatur über dieselbe, ferner von dem Absorptionsvermögen der ihn umgebenden Körper, und deren Abstande. Von diesen Umständen würde die Erkaltung abhängig sein, wenn der Körper in einem luftleeren Raume erkaltet; ist das nicht der Fall, befindet er sich in der Luft oder in einem andern Gase, so tritt noch hinzu, dass der Körper auch durch die Berührung mit diesem Wärme abgibt, und so das Gas erwärmt. Diese Wärmeabgabe wird ebenfalls verschieden sein, je nach der Natur und Dichtigkeit des Gases, ferner je nach dessen Temperatur und je nach dem Unterschiede dieser Temperatur und jener des Körpers.

Ist aber jene Voraussetzung der Temperaturgleichheit im Innern des erkaltenden Körpers nicht erfüllt, so muss das Gesetz der Erkaltung noch viel verwickelter werden; dann hängt es überdies noch ab von der Wärmevertheilung im Innern der Körper, also von der Fähigkeit desselben die Wärme durch Leitung fortzupflanzen. Ist dieselbe gering, so wird es lange Zeit dauern, bis die abgekühlte Oberfläche aus dem Innern wieder Wärme erhalten hat, die Erkaltung wird daher viel langsamer geschehen als bei gut leitenden Substanzen. Das Problem der Erkaltung in seiner Allgemeinheit aufzulösen, ist sonach äusserst schwierig; es ist dazu auch noch kein Versuch gemacht. Die Versuche, welche bisher darüber angestellt sind, beschränken sich darauf, die Erkaltung unter gewissen einfachen Verhältnissen zu studiren; die wichtigsten

und ausführlichsten sind diejenigen von Dulong und Petit, sowie als Ergänzung derselben diejenigen von De la Provostaye und Desains.

Dulong und Petit[1]) beschränkten sich zunächst darauf, nur solche Körper dem Versuche zu unterwerfen, bei denen man voraussetzen kann, dass die Temperatur durch das ganze Innere derselben in jedem Augenblicke dieselbe ist. Sie wandten nämlich Thermometer mit grossen Gefässen an, welche mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt waren. Da nämlich die kältern Flüssigkeitsschichten zugleich die schwerern sind, so kann man bei den in Folge dessen in der Flüssigkeit des Thermometers eintretenden Strömungen annehmen, dass stets die Mischung der kältern und wärmern Flüssigkeit die Temperaturverschiedenheiten ausgleicht.

Fig. 46.

S

V

G

Weiter berücksichtigten Dulong und Petit nicht den Einfluss des Absorptionsvermögens und des Abstandes der umgebenden Körper auf das Gesetz der Erkaltung, indem sie die erwähnten Thermometer immer in derselben Umgebung erkalten liessen. Die von Dulong und Petit angewandten Thermometer hatten die Einrichtung Fig. 46; eine grosse Kugel $G$, deren Erkaltung untersucht werden sollte, war durch ein sehr enges Rohr mit der getheilten Thermometerröhre $S$ verbunden. Das Verbindungsrohr $V$ war so enge, dass es jeglichen Austausch des warmen Quecksilbers in der Kugel mit dem kältern des Stieles durch Strömungen verhinderte, und zugleich, dass die Wärmeabgabe des wärmern an das kältere Quecksilber durch Leitung wegen des kleinen Durchmessers des leitenden Quecksilberfadens vernachlässigt werden konnte. Die Thermometer wurden, damit eine nicht beabsichtigte Veränderung der Oberfläche nicht eintreten konnte, über freiem Feuer erhitzt, und dabei durch passend angebrachte Metallschirme die obern Theile derselben vor der Erwärmung geschützt.

Zur Untersuchung der Erkaltung wurde dann das erwärmte Thermometer in den Apparat Fig. 47 eingesetzt. Derselbe bestand aus einer, in der Zeichnung im Umriss angedeuteten Kugel von Messing $b$, welche sich in einem grossen, mit Wasser von bestimmter und während jeder Versuchsreihe constanter Temperatur gefüllten Gefässe $G$ von Kupfer befand. Die Kugel $b$ hat einen Durchmesser von 30 Cm. und das Innere derselben ist ganz mit Russ geschwärzt. An ihrer obern Seite hat sie einen metallischen Hals, an welchem die drei Träger befestigt sind, welche den Ballon in dem Gefässe $G$ festhalten. Der obere verdickte Rand des Ballons war sorgfältig eben abgeschliffen; bei den Versuchen wurde derselbe mit einer dicken geschliffenen und in ihrer Mitte durchbohrten Glasplatte bedeckt; diese trug das Thermometer, welches mit Kork in der Durchbohrung so befestigt war, dass die Kugel gerade im Mittelpunkt des Ballon $b$ sich befand.

---

[1]) *Dulong* und *Petit,* Ann. de chim. et de phys. T. VII. Schweigger's Journal Bd. XXV.

War das Thermometer eingesetzt, so wurde über den Stiel desselben eine Glasglocke *l* gestürzt, welche auf der Glasplatte eben abgeschliffen war, und welche oben eine mit einem Hahne versehene Messingfassung besass. An dem Hahne war ein Bleirohr *r* befestigt, welches an eine Luftpumpe *P* angeschraubt werden konnte.

Fig. 47.




Bei den Beobachtungen wurde nun so verfahren: das auf circa 350° erwärmte Thermometer wurde rasch in der Glasplatte befestigt, diese dann auf den Ballon gelegt, nachdem ihre untere Fläche mit etwas Luftpumpenfett bestrichen war, dann die Glasglocke übergestürzt, und nun rasch aus dem Ballon und der Glocke die Luft so vollständig als möglich ausgepumpt. Betrug der Ueberschuss der Temperatur des Thermometers, welches sich während dieser Maassnahmen allmählich abkühlte, über diejenige der Hülle dann eine bestimmte Anzahl von Graden, so wurde der Gang der Abkühlung von Minute zu Minute verfolgt, indem ein Beobachter an einer Sekundenuhr die Zeit, und der andere den Gang des Quecksilbers im Thermometer beobachtete.

Der so beobachtete Gang der Abkühlung war indess noch nicht lediglich Folge der Strahlung; denn zunächst sank in Folge derselben das kältere Quecksilber aus der Thermometerröhre in das Gefäss herab, und bewirkte auch dadurch eine Abkühlung; dieselbe konnte indess aus dem Gewichte des niedersinkenden Quecksilbers und seiner bekannten Temperatur berechnet, und bei dem Gange der Erkaltung in Rechnung gezogen werden. Da ferner die Luftpumpe in dem Ballon nicht einen vollkommen luftleeren Raum herzustellen vermochte, so wurde dem Thermometer auch durch Berührung mit der Luft Wärme entzogen, welche auf das Gesetz der Erkaltung nicht ganz ohne Einfluss war. Diese ergab sich aus den Versuchen über die Abkühlung in der Luft, welche das Gesetz lieferten, nach welchem die abkühlende Wirkung der Luft sich mit der Dichtigkeit derselben änderte. Man konnte dadurch den Einfluss der geringen noch im Ballon vorhandenen Luftmenge berechnen und darnach

die beobachteten Abkühlungen corrigiren. Um nun aus den so corrigirten Beobachtungen das Gesetz der Erkaltung zu bestimmen, musste man daraus die Erkaltungsgeschwindigkeiten berechnen, d. h. jene Temperaturerniedrigung, welche stattfinden würde, wenn das Thermometer eine Minute lang einfach der Zeit proportional sich abgekühlt hätte, also die früher von uns durch den Quotienten $\frac{\Delta t}{\Delta x}$ bezeichnete Grösse.

Um dahin zu gelangen, suchten Dulong und Petit die Reihe der beobachteten Temperaturen durch eine empirische Formel in ihrer Abhängigkeit von der Zeit darzustellen; sie wählten dazu die der frühern Formel sich anschliessende Gleichung

$$t = t_0 \,.\, A^{\alpha x + \beta x^2},$$

worin $t_0$ die Temperatur zu Anfang des Versuches, $t$ die Temperatur nach $x$ Minuten und $A$, $\alpha$, $\beta$ drei Constanten bedeuten, welche aus den Beobachtungen so berechnet wurden, dass die aus dieser Gleichung für die Zeiten $x = 1, 2, 3 \ldots.$ Minuten berechneten Werthe der Temperaturen mit den beobachteten übereinstimmten.

Daraus müssen wir den Quotienten $\frac{\Delta t}{\Delta x}$ berechnen. Wir gelangen dazu folgendermassen. Wächst von der Zeit $x$ an die Zeit um die Grösse $\Delta x$, welche so klein sein soll, dass wir annehmen dürfen, während derselben sei die Abkühlung der Zeit proportional, so sinkt die Temperatur um $\Delta t$. Es muss daher nach obiger Gleichung sein

$$t - \Delta t = t_0 \,.\, A^{\alpha(x + \Delta x) + \beta(x + \Delta x)^2}$$

oder

$$t - \Delta t = t_0 \,.\, A^{\alpha x + \alpha \Delta x + \beta x^2 + 2\beta x \Delta x + \beta \Delta x^2}.$$

Da nun $\Delta x$ schon eine äusserst kleine, eigentlich unendlich kleine Grösse ist, so können wir in dem Exponenten das von 0 kaum verschiedene Glied $\beta \Delta x^2$ vernachlässigen, und erhalten dann

$$t - \Delta t = t_0 \,.\, A^{\alpha x + \beta x^2} \,.\, A^{(\alpha + 2\beta x)\Delta x} = t \,.\, A^{(\alpha + 2\beta x)\Delta x},$$

und daraus

$$\frac{t - \Delta t}{t} = A^{(\alpha + 2\beta x)\Delta x}.$$

Daraus ergibt sich weiter

$$\log\left(1 - \frac{\Delta t}{t}\right) = (\alpha + 2\beta x) \,.\, \Delta x \,.\, \log A.$$

Wie wir nun schon früher sahen, ist in natürlichen Logarithmen mit der Basis $e$

$$\log\left(1 - \frac{\Delta t}{t}\right) = -\frac{\Delta t}{t} - \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 - \ldots\ldots$$

Da nun auch in dieser Reihe alle Glieder gegen das erste verschwindend klein sind, so erhalten wir

$$-\frac{\Delta t}{t} = (\alpha + 2\beta x)\, \Delta x \,.\, \log A,$$

und daraus für die gesuchte Geschwindigkeit der Erkaltung

$$-\frac{\Delta t}{\Delta x} = t \,.\, (\alpha + 2\beta x) \,.\, \log A,$$

eine Gleichung, welche also aus dem beobachteten $t$ und $x$ die Geschwindigkeit der Erkaltung für jeden Temperaturüberschuss $t$ zu berechnen gestattet.

Der Gang, welchen Dulong und Petit bei ihrer Untersuchung einhielten, war nun folgender. Zunächst stellten sie die Frage: „Ist das Gesetz der Erkaltung verschieden je nach der Masse des erkaltenden Körpers, je nach der Grösse seiner Oberfläche, oder je nach der Natur des erkaltenden Körpers oder nach dem Emissionsvermögen seiner Oberfläche, oder ist das Gesetz der Erkaltung in allen diesen Fällen dasselbe, und unterscheiden sich die Erkaltungsgeschwindigkeiten in diesen verschiedenen Fällen nur durch constante Factoren?"

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde zunächst in dem vorhin beschriebenen, jedoch nicht luftleer gemachten Apparate die Erkaltung dreier Quecksilberthermometer beobachtet, deren Kugeln Durchmesser von 2, 4, 7 Cm. hatten, und für jede die Geschwindigkeit der Erkaltung bei den verschiedenen Temperaturüberschüssen aus obiger empirischer Gleichung berechnet. Die von Dulong und Petit bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate sind folgende: die erste Columne enthält die Ueberschüsse der Temperaturen der Thermometer über diejenige der Hülle, die zweite die Erkaltungsgeschwindigkeiten des kleinsten $v$, die dritte die des mittlern $v_1$, die vierte die des grössten Thermometers $v_2$.

| Temperatur-überschüsse | $v$ | $v_1$ | $v_2$ | $\frac{v}{v_1}$ | $\frac{v}{v_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 100⁰ | 18,92 | 8,97 | 5,00 | 2,11 | 3,78 |
| 80⁰ | 14,00 | 6,60 | 3,67 | 2,12 | 3,81 |
| 60⁰ | 9,58 | 4,56 | 2,52 | 2,10 | 3,80 |
| 40⁰ | 5,93 | 2,80 | 1,56 | 2,12 | 3,80 |
| 20⁰ | 2,75 | 1,30 | 0,73 | 2,11 | 3,77. |

Es ergibt sich somit aus diesen Beobachtungen, dass

$$v_1 = c \,.\, v\,;\, v_2 = c_1 \,.\, v$$

oder, dass das Gesetz der Erkaltung sich nicht ändert, wenn die Masse und Grösse der Oberfläche des erkaltenden Körpers geändert wird; um die Erkaltungsgeschwindigkeit einer beliebigen Masse eines Körpers aus derjenigen einer gegebenen Masse des Körpers zu erhalten, hat man die letztere nur mit einem von der Grösse jener Masse abhängenden Coefficienten zu multipliciren.

Gleiches zeigte sich bei der Vergleichung verschiedener in demselben Gefässe erkaltender Flüssigkeiten; das Gesetz der Erkaltung ändert sich nicht, die Erkaltungsgeschwindigkeiten stehen bei allen Temperaturen in einem constanten Verhältnisse. Den Beweis dafür liefert folgende Tabelle, in welcher die Erkaltung eines mit Quecksilber und eines mit Wasser gefüllten Thermometers verglichen wird,

| Temperatur-überschüsse | Quecksilber $v$ | Wasser $v_1$ | $\frac{v}{v_1}$ |
|---|---|---|---|
| 60⁰ | 3,03 | 1,39 | 2,180 |
| 50⁰ | 2,47 | 1,13 | 2,185 |
| 40⁰ | 1,89 | 0,85 | 2,223 |
| 30⁰ | 1,36 | 0,62 | 2,193. |

Anders verhielt es sich jedoch, als Dulong und Petit die Erkaltungsgeschwindigkeiten bei verschiedener Natur der Oberfläche der erkaltenden Körper verglichen, die Verhältnisse der Erkaltungsgeschwindigkeiten eines gläsernen und eines eisernen mit Wasser gefüllten Gefässes waren nicht in allen Temperaturen dieselben, je niedriger die Temperatur war, um so grösser wurde die Erkaltungsgeschwindigkeit des gläsernen Gefässes, in Bezug auf jene des eisernen. Die Erkaltungsgeschwindigkeit ist demnach dem Emissionsvermögen eines Körpers nicht einfach proportional.

Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass die bei den bisherigen Versuchen beobachtete Erkaltung in der Luft stattfand, also sich aus zwei Theilen zusammensetzte, aus der Wärmeabgabe $A$ durch Strahlung des erwärmten Körpers gegen die kältere Umgebung, und aus jener $A'$, welche aus der Leitung und Bewegung der erwärmten Luft herrührte. Die Erkaltungsgeschwindigkeit $v$ ist demnach

$$v = A + A'.$$

Dass nun die Erkaltungsgeschwindigkeit nicht dem Emissionsvermögen proportional ist, wie es nach dem Vorigen erwartet werden sollte, kann seinen Grund darin haben, dass der Wärmeverlust durch Leitung von dem Emissionsvermögen unabhängig ist oder sich in irgend einer Weise damit ändert, während der Wärmeverlust durch Strahlung dem Emissionsvermögen proportional ist. Das zeigte sich in der That bei den Versuchen Dulong's und Petit's über die Erkaltung im leeren Raume; sie senkten einmal ein Thermometer mit unbedeckter Kugel, ein anderes Mal eines, dessen Kugel mit Blattsilber überzogen war, in das Erkaltungsgefäss, welches fast vollständig luftleer gepumpt war. Die Geschwindigkeit der Erkaltung war allerdings in beiden Fällen verschieden, das Verhältniss derselben zu einander war aber bei sonst gleichen Umständen constant. Weitere Versuche mit denselben Thermometern im lufterfüllten Raume angestellt, bewiesen dann, dass auf das zweite Glied

r Erkaltungsgeschwindigkeit die Natur der Oberfläche ganz ohne Einfluss war.

Ebenso verfuhren nun Dulong und Petit, um zu untersuchen, wie sich die Erkaltungsgeschwindigkeit mit der Temperatur des Körpers und derjenigen der Hülle ändert. Sie untersuchten zunächst die Erkaltung im luftleeren Raum, indem sie die Temperatur der Hülle verschieden nahmen. Folgende Tabelle enthält sämmtliche von ihnen gemachten Beobachtungen mit einer unbedeckten Thermometerkugel. Die erste Columne enthält die Ueberschüsse $t$ der Temperatur des Thermometers über diejenige der Hülle, die folgenden die denselben entsprechenden Erkaltungsgeschwindigkeiten für die an der Spitze der Columnen angegebenen Temperaturen $\vartheta$ der Hülle. Jede dieser Columnen enthält 2 Spalten, die erste mit der Ueberschrift „beobachtet" gibt die Erkaltungsgeschwindigkeiten, wie sie aus der empirischen Formel hervorgehen, die zweite unter „berechnet" die nach dem sofort anzuführenden, aus den Versuchen abgeleiteten Gesetze bestimmten.

| Temperatur-überschuss $t$ | Geschwindigkeit der Erkaltung: Temperatur der Hülle $\vartheta = 0^0$, $v$ beobacht. | $v$ berechn. | $\frac{v_1}{v}$ | Temperatur der Hülle $\vartheta = 20^0$, $v_1$ beobacht. | $v_1$ berechn. | $\frac{v_2}{v_1}$ | Temperatur der Hülle $\vartheta = 40^0$, $v_2$ beobacht. | $v_2$ berechn. | $\frac{v_3}{v_2}$ | Temperatur der Hülle $\vartheta = 60^0$, $v_3$ beobacht. | $v_3$ berechn. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 240⁰ C. | 10,69 | 10,68 | 1,16 | 12,40 | 12,46 | 1,16 | 14,35 | 14,44 | „ | „ | „ |
| 220 „ | 8,81 | 8,82 | 1,18 | 10,41 | 10,36 | 1,15 | 11,98 | 12,00 | „ | „ | „ |
| 200 „ | 7,10 | 7,34 | 1,16 | 8,58 | 8,56 | 1,16 | 10,01 | 9,97 | 1,15 | 11,64 | 11,61 |
| 180 „ | 6,10 | 6,03 | 1,15 | 7,04 | 7,01 | 1,16 | 8,20 | 8,17 | 1,16 | 9,55 | 9,30 |
| 160 „ | 4,89 | 4,81 | 1,16 | 5,67 | 5,68 | 1,17 | 6,61 | 6,62 | 1,16 | 7,68 | 7,71 |
| 140 „ | 3,88 | 3,89 | 1,17 | 4,57 | 4,51 | 1,16 | 5,32 | 5,29 | 1,15 | 6,14 | 6,16 |
| 120 „ | 3,02 | 3,05 | 1,17 | 3,56 | 3,56 | 1,17 | 4,15 | 4,14 | 1,17 | 4,84 | 4,82 |
| 100 „ | 2,30 | 2,33 | 1,18 | 2,74 | 2,72 | 1,15 | 3,16 | 3,17 | 1,16 | 3,68 | 3,69 |
| 80 „ | 1,74 | 1,72 | 1,15 | 1,99 | 2,00 | 1,16 | 2,30 | 2,33 | 1,18 | 2,73 | 2,71 |
| 60 „ | „ | „ | „ | 1,40 | 1,38 | 1,16 | 1,62 | 1,61 | 1,16 | 1,88 | 1,87 |

Diese Beobachtungen, verbunden mit den vorhin erwähnten, reichen vollständig aus, um das vorhin mit $A$ bezeichnete Glied der Erkaltungsgeschwindigkeit zu bestimmen. Wir können dasselbe gleich setzen

$$A = m \cdot f(t, \vartheta),$$

worin $m$ eine von der Masse, der Oberfläche und dem Emissionsvermögen des erkaltenden Körpers abhängige Constante, und $f(t, \vartheta)$ die zu bestimmende Function der Temperatur $\vartheta$ der Hülle und des Ueberschusses $t$ der Temperatur des Körpers über diejenige der Hülle bedeutet.

Es ergibt sich aus der obigen Tabelle, dass die Geschwindigkeit der Erkaltung bei gleichem Temperaturüberschusse $t$ sich ändert, und zwar, dass

sie grösser wird, je höher die Temperatur $\vartheta$ steigt; zugleich ergibt sich daraus, dass die Quotienten aus den bei je $20^0$ verschiedenen Temperaturen stattfindenden Erkaltungsgeschwindigkeiten constant sind, dass also die Erkaltungsgeschwindigkeiten in geometrischer Reihe wachsen, wenn bei gleichem Ueberschusse der Temperatur die Temperaturen der Hülle in arithmetischer Reihe zunehmen. Bezeichnen wir daher die Erkaltungsgeschwindigkeit für einen bestimmten Temperaturüberschuss $t$ mit $k$, wenn die Temperatur der Hülle gleich $0^0$ ist, so ist bei gleichem $t$ die Geschwindigkeit der Erkaltung bei der Temperatur $\vartheta$ der Hülle gleich $k \,.\, a^{\vartheta}$, worin $a$ den Exponenten der geometrischen Reihe bedeutet. Denselben erhalten wir daraus, dass für

$$\vartheta = 20 \qquad a^{20} = 1{,}16,$$

somit

$$a = \sqrt[20]{1{,}16} = 1{,}0077.$$

Das Glied $A$ wird demnach bei gegebenem $t$

$$A = m \,.\, k \,.\, (1{,}0077)^{\vartheta}.$$

Der Coefficient $k$ ändert sich nun mit dem Temperaturüberschusse $t$, so dass allgemein

$$A = m \,.\, \varphi\,(t) \,.\, (1{,}0077)^{\vartheta}.$$

Um nun die Abhängigkeit der Erkaltungsgeschwindigkeit von dem Temperaturüberschusse $t$ zu erhalten, gingen Dulong und Petit auf die Theorie der Strahlung zurück; nach dieser strahlt jeder Körper gegen jeden andern Wärme, also die Hülle, in welcher sich der Körper abkühlt, auch gegen diesen. Wenn die Hülle durchaus keine Wärme gegen den Körper strahlte, würde derselbe sich mit einer andern grössern Geschwindigkeit $v'$ abkühlen; und strahlte der Körper gar nicht gegen die Hülle, so würde er in Folge der Strahlung von letzterer sich mit einer Geschwindigkeit $v''$ erwärmen. Die beobachtete Abkühlung in dem luftleeren Raume ist die Differenz dieser beiden Wirkungen, oder

$$A = v' - v''.$$

Jede dieser einzelnen Wirkungen hängt nun lediglich von der Temperatur des betreffenden strahlenden Körpers ab, das heisst $v'$, die Erkaltungsgeschwindigkeit des Körpers, wenn er nur Wärme ausstrahlte ohne irgend welche zu empfangen, von der Temperatur dieses, und $v''$ die Erwärmungsgeschwindigkeit des Körpers, wenn er durchaus keine Wärme ausstrahlte, sondern nur von der Hülle Wärme erhielte, von der Menge der von dieser ausgestrahlten Wärme, also in ganz gleicher Weise von der Temperatur der Hülle. Setzen wir daher

$$v' = F\,(t + \vartheta), \quad v'' = F\,(\vartheta),$$

so ist

$$A = F\,(t + \vartheta) - F\,(\vartheta),$$

somit

$$m \,.\, \varphi\,(t) \,.\, a^{\vartheta} = F\,(t + \vartheta) - F\,(\vartheta).$$

Wird nun $\vartheta = 0$, so wird

$$m \cdot \varphi(t) = F(t) - F(o)$$

und somit

$$m \cdot \varphi(t)(a^{\vartheta} - 1) = F(t + \vartheta) - F(t) - F(\vartheta) + F(o).$$

Wird nun die Temperatur der Hülle gleich $t$, die des erkaltenden Körpers gleich $\vartheta$, so muss die vorige Gleichung, wenn wir $t$ und $\vartheta$ in derselben vertauschen, ebenfalls bestehen; dieselbe wird dann

$$m \cdot \varphi(\vartheta)(a^{t} - 1) = F(\vartheta + t) - F(\vartheta) - F(t) + F(o).$$

Daraus folgt, dass

$$m \cdot \varphi(t)(a^{\vartheta} - 1) = m \cdot \varphi(\vartheta)(a^{t} - 1)$$

sein muss, oder auch, dass

$$\frac{m \cdot \varphi(t)}{a^{t} - 1} = \frac{m \cdot \varphi(\vartheta)}{a^{\vartheta} - 1}$$

oder die Function $\varphi(t)$, welche uns die Abhängigkeit der Erkaltungsgeschwindigkeit im leeren Raume von dem Ueberschusse der Temperatur des Körpers über diejenige der Umgebung gibt, ist so beschaffen, dass der Quotient $\frac{\varphi(t)}{a^{t} - 1}$ unabhängig von dem Temperaturüberschusse $t$ und für alle Werthe desselben constant ist; bezeichnen wir diesen Quotienten mit $c$, so folgt, dass

$$\varphi(t) = c(a^{t} - 1)$$

ist. Dadurch ist die Function $\varphi(t)$ vollkommen bestimmt, da $a$ schon vorher gleich 1,0077 gefunden ist, und wir erhalten für die Erkaltungsgeschwindigkeit irgend eines Körpers im leeren Raum bei irgend einer Temperatur $t + \vartheta$ desselben, und irgend einer Temperatur $\vartheta$ der Hülle

$$A = c \cdot m \cdot a^{\vartheta}(a^{t} - 1) = M \cdot a^{\vartheta}(a^{t} - 1).$$

Dieser Ausdruck ist nicht unmittelbares Ergebniss der Beobachtungen; er bedarf, da er auf gewissen Hypothesen über den Vorgang der Wärmestrahlung basirt, eines nachträglichen Beweises seiner Richtigkeit, wodurch dann die Zulässigkeit der ihm zu Grunde liegenden Annahmen erwiesen wird. Dulong und Petit berechneten daher aus einer Beobachtung die Constante $M$ und mit dieser dann die als „berechnet" angegebene Erkaltungsgeschwindigkeit. Die Constante $M$ bestimmt sich z. B. aus der Beobachtung

$$t = 140, \quad \vartheta = o, \quad v = 3{,}88$$

$$M = \frac{3{,}88}{(1{,}0077)^{140} - 1} = 1{,}9829.$$

Wie die Tabelle beweist, stimmen die hiernach berechneten Erkaltungsgeschwindigkeiten auf das genaueste mit den beobachteten überein.

Zur Bestimmung des zweiten Gliedes der Erkaltungsgeschwindigkeit liessen nun Dulong und Petit die schon vorher benutzten Thermometer, deren Erkaltungsgeschwindigkeit in dem luftleeren Raum bekannt war, unter sonst gleichen Umständen in dem mit Luft oder andern Gasen erfüllten Gefässe erkalten. Man konnte dann für jedes Gefäss die bei gleichem Temperaturüberschusse und gleicher Temperatur der Hülle stattfindende Geschwindigkeit der Erkaltung im leeren Raume berechnen; die Differenz zwischen der so berechneten und der beobachteten Geschwindigkeit gab dann das Glied $A'$. Es zeigte sich nun zunächst, dass wirklich die Geschwindigkeit der Erkaltung im nicht mit Luft erfüllten Raume kleiner war als in dem mit Luft oder mit einem Gase erfüllten Gefässe, indem die beobachtete Geschwindigkeit stets grösser als die berechnete war. Die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung hing aber nicht ab von der Beschaffenheit der Oberfläche des erkaltenden Körpers, denn sie war dieselbe für ein Thermometer mit unbedeckter Kugel, wie für ein Thermometer, dessen Kugel mit Blattsilber bedeckt war; sie hing bei gleichem Temperaturüberschusse $t$ ferner nicht ab von der Temperatur der Hülle, denn sie war dieselbe, als die Temperatur der mit Luft unter einem Drucke von 720mm gefüllten Hülle 20° oder 40° oder 60° oder 80° war. Das Glied $A'$ unserer Gleichung für die Erkaltungsgeschwindigkeit ist also von dem Emissionsvermögen des erkaltenden Körpers unabhängig, und ebenso von der Temperatur der Hülle. Darin liegt, wie bereits vorhin erwähnt wurde, der Grund dafür, dass die Geschwindigkeit der Erkaltung in der Luft nicht dem Emissionsvermögen proportional ist.

Die Differenz zwischen der beobachteten und der nach obiger Formel berechneten Geschwindigkeit der Erkaltung änderte sich indess unter sonst gleichen Umständen mit dem Temperaturüberschusse des erkaltenden Körpers über diejenige der Hülle; wachsen die Temperaturüberschüsse in einer geometrischen Reihe, so nehmen die Differenzen der beobachteten und der für den luftleeren Raum berechneten Erkaltungsgeschwindigkeiten ebenfalls in einer geometrischen Reihe zu, deren Exponent aber ein anderer ist. So waren die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Erkaltungsgeschwindigkeiten z. B. als der Ballon mit Luft unter einem Drucke von 720mm gefüllt war

| für den Temperaturüberschuss | gleich |
|---|---|
| 200° | 5,48 |
| 160° | 4,17 |
| 120° | 2,90 |
| 100° | 2,27 |
| 80° | 1,77 |
| 60° | 1,23 |
| 40° | 0,75 |
| 20° | 0,32. |

Das Verhältniss der Differenzen, wenn die Temperaturüberschüsse Verhältnisse von 1 : 2 stehen, ist 1 : 2,35; denn es ist

$$\frac{5,48}{2,27} = 2,41; \frac{4,17}{1,77} = 2,35; \frac{1,77}{0,75} = 2,30; \frac{0,75}{0,32} = 2,35; \frac{2,90}{1,23} = 2,35.$$

Bezeichnen wir daher den Werth von $A'$ unter diesen Verhältni wenn der Temperaturüberschuss einen Werth $t_1$ hat, mit $A_1'$, so ist für e andern Temperaturüberschuss

$$t = 2^n \cdot t_1$$
$$A' = 2,35^n \cdot A_1'.$$

Daraus folgt dann

$$\frac{\log A' - \log A_1'}{\log t - \log t_1'} = \frac{\log 2,35}{\log 2} = 1,232$$

und weiter

$$\frac{A'}{A_1'} = \left(\frac{t}{t_1}\right)^{1,232},$$

oder

$$\frac{A'}{t^{1,232}} = \frac{A_1'}{t^{1,232}} = k$$

und daraus

$$A' = k \cdot t^{1,232}.$$

Man erhält somit die erkaltende Wirkung der umgebenden Luft, w man einen Coefficienten $k$ mit der Potenz 1,232 des Temperaturüberschus des erkaltenden Körpers multiplicirt.

Dieser Coefficient $k$ hängt nun ab von dem Drucke der in der Hülle geschlossenen Luft, und zwar nimmt er in geometrischer Progression zu, w die Drucke in einer solchen zunehmen. Ist unter sonst gleichen Umstä der Coefficient $k$ bei einem Drucke $p'$ gleich $k'$, so ist er bei einem Druck

$$p = 2^n p'$$
$$k = r^n \cdot k',$$

für Luft ist $r = 1,36$.

Daraus folgt dann gerade wie vorhin

$$k = N \cdot p^c,$$

worin für Luft

$$c = \frac{\log 1,36}{\log 2} = 0,45.$$

Das Gesetz, nach welchem sich $k$ bei verschiedenem Drucke der geschlossenen Gase ändert, ist für alle Gase dasselbe, der Werth von $c$ än sich jedoch von einem Gase zum andern; er wird z. B. für Wasserstoff 0 für Kohlensäure 0,517.

Das von der Wärmeabgabe durch Leitung an die Umgebung abhäng Glied der Erkaltungsgeschwindigkeit $A'$ wird somit

$$A' = N \cdot p^c \cdot t^{1,232},$$

worin, wie wir früher sahen, der Coefficient $N$ abhängt von der Masse, der Grösse der Oberfläche und der Natur des erkaltenden Körpers. Zugleich hängt $N$ auch noch ab von der Natur des Gases, welches den Körper umgibt.

Der vollständige Ausdruck für die Erkaltungsgeschwindigkeit irgend eines Körpers von der Temperatur $t + \vartheta$ in einer Umgebung von der Temperatur $\vartheta$, in Berührung mit einem Gase unter dem Drucke $p$ ist somit:

$$v = M \,.\, a^{\vartheta} (a^{t} - 1) + N \,.\, p^{c} \,.\, t^{1{,}232}.$$

In welcher Weise nun die Coefficienten $M$ und $N$ von der Natur, Masse und Grösse der Oberfläche des erkaltenden Körpers abhängen, lässt sich auf folgende Weise näher bestimmen. Bezeichnen wir das Gewicht des erkaltenden Körpers mit $P$, seine specifische Wärme mit $C$, die Grösse seiner Oberfläche mit $S$, ferner die von der Einheit der Oberfläche in der Zeiteinheit abgegebene Wärmemenge mit $W$, so ist die von ihm in der Zeiteinheit abgegebene Wärmemenge

$$S \,.\, W = P \,.\, C \,.\, v,$$

somit

$$v = \frac{S \,.\, W}{P \,.\, C}.$$

Es muss daher

$$M = H \cdot \frac{S}{P \,.\, C}; \quad N = K \cdot \frac{S}{P \,.\, C}$$

sein, somit

$$v = \frac{S}{P \,.\, C} \left\{ H\, a^{\vartheta} (a^{t} - 1) + K \,.\, p^{c}\, t^{1{,}232} \right\}.$$

Die Versuche von De la Provostaye und Desains[1]), welche einige von den beiden frühern Forschern ausser Acht gelassene Umstände, so vorzüglich den Einfluss des Abstandes und der Natur der umgebenden Körper, also der Grösse und des Emissionsvermögens der Hülle, in welcher die Erkaltung stattfindet, feststellen sollten, haben zunächst im allgemeinen die Angaben Dulong's und Petit's bestätigt. Nur fanden sie, dass die Grösse $H$ nicht ganz von der Temperatur und $K$ nicht ganz von der Natur der Oberfläche des Körpers unabhängig ist. Beachtet man, dass der Coefficient $H$ dem Emissionsvermögen des erkaltenden Körpers proportional ist, so folgt die Veränderlichkeit von $H$ schon aus frühern Versuchen, aus welchen sich ergab, dass das Emissionsvermögen mit der Temperatur sich ändert; in allen den Fällen, in welchen das Emissionsvermögen veränderlich ist, muss auch $H$ sich mit der Temperatur ändern.

Die Grösse der Hülle ist nach diesen Physikern nur von Einfluss auf das Glied $A'$ der Erkaltungsgeschwindigkeit und das Emissionsvermögen der Hülle nur von Einfluss auf den Werth der Constanten $H$.

---

1) *De la Provostaye* und *Desains*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XVI. Poggend. Ann. Bd. LXVIII u. LXIX.

Es genüge mit der Angabe dieser Resultate, da das Erkaltungsgesetz, sowohl in seiner ursprünglichen Gestalt als mit den Correctionen von De la Provostaye und Desains doch keinen höhern als den Werth einer empirischen Relation beanspruchen kann, welche sich der Erfahrung viel mehr annähert als das frühere einfache Gesetz, und welche in den meisten Fällen nach Bestimmung der Constanten $M$ und $N$ die Erkaltungsgeschwindigkeiten zu berechnen gestattet. Die wahren Gesetze der Erkaltung können nur dann bestimmt werden, wenn die im vorigen Paragraphen mit $J$ bezeichnete Function bekannt ist, wenn man also weiss, wie sich das Emissionsvermögen und Absorptionsvermögen der Körper mit der Temperatur und mit der Wellenlänge ändert. Die von Dulong zur Bestimmung des Einflusses von $t$ auf die Erkaltungsgeschwindigkeit gemachten Voraussetzungen lassen sich theoretisch durchaus nicht rechtfertigen, ja sie sind wahrscheinlich unrichtig. Denn wir sahen früher, dass das Emissionsvermögen für die verschiedenen Wärmearten sich mit der Temperatur in sehr verschiedener Weise ändern kann. Die Art der ausgesandten Strahlen ändert sich aber mit der Temperatur, so dass die Hülle gegen den erkaltenden Körper eine andere Wärme strahlt als der Körper gegen die Hülle; es ist daher nicht zulässig, anzunehmen, dass die von dem Körper ausgehende Wärmemenge durch dieselbe Function der Temperatur dargestellt werden kann, wie die von der Hülle gegen den Körper gestrahlte Wärmemenge. Auf dieser Annahme basirt aber der wichtigste Theil des Dulong'schen Erkaltungsgesetzes.

## §. 30.

**Strahlung der Sonne.** Die hauptsächlichste Quelle der Wärme wie des Lichtes auf der Erde sind die Strahlen der Sonne; diese allein machen die Erde bewohnbar, und die Temperaturvertheilung auf der Erde hängt wesentlich ab von der Menge der Sonnenstrahlen, welche die verschiedenen Orte der Erde je nach der Neigung der Sonnenstrahlen gegen den Horizont derselben erhalten. Es wird daher passend sein, etwas specieller, im Anschluss an unsere Untersuchungen über die strahlende Wärme, die Strahlung der Sonne zu betrachten.

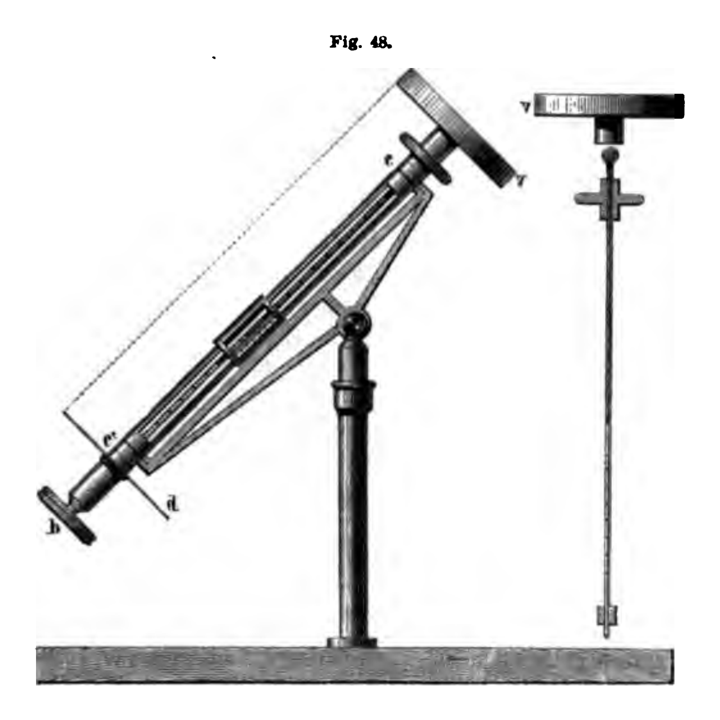
Die qualitativen Verhältnisse der von der Sonne zu uns gelangenden Wärmestrahlen, die Vertheilung und Ausdehnung derselben im Sonnenspectrum haben wir bei Besprechung der Brechung und Dispersion der Wärmestrahlen ausführlich erörtert; es erübrigt uns hier noch die Frage, welche Wärmemenge von der Sonne der Erde zugeführt wird. Oder vielmehr, um die Frage präciser zu stellen, welche Wärmemenge die Erde erhalten würde, unter der Voraussetzung, dass ihre Oberfläche die Sonnenstrahlen vollständig absorbirte.

Diese Frage ist der Gegenstand vieler und ausgedehnter Untersuchungen gewesen[1]), wir wollen von denselben nur die ausführliche Arbeit von Pouillet

1) Man sehe Gehler's physik. Wörterbuch II. Aufl. Bd. X, 1. Artikel: Wärmeerzeugung durch Sonnenstrahlen.

m und die von demselben angewandte Messungsmethode nebst den
n erhaltenen Resultaten kurz betrachten, da es demselben wohl am
gelungen ist, die Wärme der Sonnenstrahlen annähernd zu messen.
ch mehrfachen Versuchen wandte Pouillet[1]) schliesslich zur Messung
nenwärme hauptsächlich das Fig. 48 abgebildete Instrument an, dem

Fig. 48.




Namen „direktes Pyrheliometer" beilegte. Der wesentlichste Theil
m ist ein Gefäss *v* von sehr dünnem Silberblech, welches ein Decimeter
esser und 14 — 15 Millimeter Höhe hat. Es enthält ungefähr 100 Gr.
Dasselbe hat einen cylindrischen Hals, man sehe die Nebenfigur,
durch einen Stöpsel verschlossen wird, der ein Thermometer trägt,
nach Schliessung des Gefässes das Gefäss des Thermometers sich in
sser des Gefässes *v* befindet. Der Stöpsel sitzt in einer Metallröhre,
hren Enden von zwei Ringen *c* und *c'* getragen wird und in denselben
ist, so dass, wenn der Knopf *b* gedreht wird, auch der ganze Ap-
ch um die Axe des Thermometers dreht, und das Wasser im Gefässe *v*
ndige Bewegung geräth, und so eine recht gleichförmige Temperatur
Die Scheibe *d*, welche genau die Grösse des Gefässes *v* hat und den
n desselben empfängt, dient zur Orientirung des Apparates. Diejenige

[1]) *Pouillet*, Mémoire sur la chaleur solaire etc. Paris 1838, im Auszuge.
. Ann. Bd. XLV.

Oberfläche des Gefässes $v$, welche der Wirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt werden soll, ist vorsichtig mit Russ geschwärzt.

Der Gebrauch des Instrumentes ist folgender. Vorausgesetzt, dass das Wasser im Gefäss ungefähr die Temperatur der Umgebung besitzt, stellt man es an der Stelle auf, wo es später der Wirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt werden soll, indem man es aber mit einem Schirme beschattet. Man zeichnet dann während vier Minuten, von Minute zu Minute den Gang der Temperatur auf. In der fünften Minute stellt man es dann so auf, dass, wenn am Ende derselben der Schirm fortgenommen wird, die Sonnenstrahlen genau senkrecht auf die Vorderfläche des Gefässes $v$ fallen, was man daran erkennt, dass der Schatten von $v$ genau die Scheibe $d$ bedeckt. Man zeichnet dann nach Fortnahme des Schirmes wieder fünf Minuten lang von Minute zu Minute den raschsteigenden Gang der Temperatur auf, indem man fortwährend durch Drehung des Knopfes $b$ das Wasser in Bewegung hält. Am Ende der fünf Minuten bringt man dann den Schirm wieder vor und beobachtet nun fünf Minuten die Erkaltung des Gefässes. Sei nun $R$ die Temperaturzunahme des Gefässes unter Wirkung der Sonnenstrahlung, seien $r$ und $r'$ die Zunahme oder Abnahme der Temperatur vorher und nachher, so wird man annehmen dürfen, dass unter den gleichen Umständen während der Bestrahlung das Gefäss eine ebensolche Aenderung seiner Temperatur durch den Einfluss der Umgebung erfahren haben würde; man erhält daher für die Temperaturerhöhung, welche die Wirkung der Sonnenstrahlen hervorgebracht haben würde,

$$t = R + \frac{r + r'}{2};$$

$r$ und $r'$ sind negativ zu nehmen, wenn vor und nach der Insolation die Temperatur von $v$ abnahm.

Ist nun $P$ der Wasserwerth des Gefässes $v$, so ist die Wärmemenge, welche das Gefäss in diesen fünf Minuten erhielt, gleich $P \,.\, t$. Ist $\varrho$ der halbe Durchmesser des Gefässes in Centimetern, so bekam das Gefäss diese Wärmemenge, indem die Fläche $\varrho^2 \pi$ während fünf Minuten der Wirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt war. Die Wärmemenge, welche ein Quadratcentimeter in einer Minute erhielt, ist daher

$$w = \frac{P}{5 \varrho^2 \pi} \cdot t.$$

Bei dem Instrumente Pouillet's betrug dieselbe

$$w = 0{,}2624 \,.\, t.$$

Wir lassen hier zunächst einige von den Beobachtungen Pouillet's folgen; die Tabelle bedarf wohl keiner weitern Erläuterung.

| Beobachtungszeit | Dicke der Atmosphäre | Temperaturerhöhung $t$ | | Differenz |
|---|---|---|---|---|
| | | beobachtet | berechnet | |
| | 28. Juni 1837. | | | |
| ' h. 30′ Morgens | 1,860 | 3,80° | 3,69° | + 0,11 |
| ) „ 30′ „ | 1,164 | 4,00 | 4,62 | — 0,62 |
| Mittag | 1,107 | 4,70 | 4,70 | 0 |
| 1 h. | 1,132 | 4,65 | 4,67 | — 0,02 |
| 2 | 1,216 | 4,60 | 4,54 | + 0,06 |
| 3 | 1,370 | | 4,32 | |
| 4 | 1,648 | 4,00 | 3,95 | + 0,05 |
| 5 | 2,151 | | 3,36 | |
| 6 | 3,165 | 2,40 | 2,42 | — 0,02 |
| | 22. September 1837. | | | |
| Mittag | 1,507 | 4,60 | 4,60 | 0 |
| 1 | 1,559 | 4,50 | 4,54 | — 0,04 |
| 2 | 1,723 | 4,30 | 4,36 | — 0,06 |
| 3 | 2,102 | 4,00 | 3,97 | + 0,03 |
| 4 | 2,898 | 3,10 | 3,24 | — 0,14 |
| 5 | 4,992 | | 1,91 | |
| | 4. Mai 1838. | | | |
| Mittag | 1,191 | 4,80 | 4,80 | 0 |
| 1 | 1,223 | 4,70 | 4,76 | — 0,06 |
| 2 | 1,325 | 4,60 | 4,62 | — 0,02 |
| 3 | 1,529 | 4,30 | 4,36 | — 0,06 |
| 4 | 1,912 | 3,90 | 3,92 | — 0,02 |
| 5 | 2,603 | 3,20 | 3,22 | — 0,02 |
| 6 | 4,311 | 1,95 | 1,94 | + 0,01 |

Die hiernach berechnete Wärmemenge $w$ hielt nun Pouillet in der That jene, welche ein Quadratcentimeter der Erdoberfläche zur Zeit der Be- htung von der Sonne erhielt; dieselbe bedarf jedoch noch einer kleinen ection, deshalb, weil das Absorptionsvermögen des Russes nicht gleich 1 der Russ vielmehr immer, wenn auch nur eine sehr geringe Wärmemenge s zurückwirft.

Die an der Erdoberfläche auf diese Weise beobachtete Sonnenwärme ist nicht jene, welche die Sonne überhaupt gegen die Erde sendet, da immer Theil derselben von der Atmosphäre absorbirt wird, also nicht bis zu gelangt. Darin liegt auch der Grund, weshalb die Temperaturerhöhung $t$ immer senkrecht der Wirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzten Gefässes en verschiedenen Tageszeiten verschieden ist; denn je mehr sich die Sonne

dem Horizonte nähert, um so dicker ist die von den Sonnenstrahlen durchlaufene Schicht der Atmosphäre. Setzt man die verticale Dicke der Atmosphäre gleich 1, so kann man mit Hülfe einiger geometrischer Sätze aus der zur Beobachtungszeit stattfindenden Zenithdistanz der Sonne die Dicke der von den Sonnenstrahlen durchlaufenen Schicht der Atmosphäre berechnen. Auf diese Weise sind die in der zweiten Columne der Tabelle enthaltenen Zahlen gefunden worden.

Wäre nun die Gesammtmenge der Sonnenstrahlen von einer und derselben Qualität, und wäre die Atmosphäre ihrer ganzen Höhe nach ein ganz homogener Körper, so liesse sich aus den Versuchen von Pouillet die Absorption der Atmosphäre vollständig berechnen, da wir wissen, dass in dem Falle die Absorption der Intensität der eintretenden Wärmestrahlen proportional ist. Da nun aber die Sonnenstrahlen sehr verschiedener Natur sind, so sind die Schwächungscoefficienten für die verschiedenen Strahlen sehr verschieden, und die beobachtete Intensität an der Erde müsste dargestellt werden durch eine Reihe

$$J = A \cdot \alpha^{\varepsilon} + A' \cdot \alpha_1^{\varepsilon} + \ldots\ldots A_n \cdot \alpha_n^{\varepsilon},$$

worin $A$ die Intensität der verschiedenen Strahlenarten bei ihrem Eintritt in die Atmosphäre, $\varepsilon$ die Dicke der letztern, und $\alpha$ den Schwächungscoefficient der betreffenden Strahlenart bedeutet.

Wenn man nun auch nicht im Stande ist, die verschiedenen Werthe von $\alpha$ zu bestimmen, so lässt sich doch, wie Pouillet gezeigt hat, die Intensität der Sonnenwärme oder die Temperaturerhöhung des Heliometers darstellen durch einen Ausdruck von der Form

$$t = A \cdot \alpha^{\varepsilon}.$$

Bestimmt man diese Constanten durch zwei Beobachtungen aus jeder Reihe, so findet man, dass die Constante $A$ für alle Reihen genau denselben Werth hat, und dass $\alpha$ für eine und dieselbe Reihe denselben Werth hat, von einer Reihe zur andern indess sich ändert. Die Constante $\alpha$ ist um so näher gleich eins, je heiterer der Himmel ist; um so kleiner, je weniger rein bei übrigens noch heiterm Himmel die Luft ist. Daraus und aus der Form der Gleichung folgt dann, dass $\alpha$ der mittlere Schwächungscoefficient der Sonnenstrahlen bei ihrem Durchtritte durch die Atmosphäre ist. Die Werthe von $\alpha$ sind nach Pouillet:

28. Juni 1837 $\alpha = 0{,}7244$; 22. September $\alpha = 0{,}7780$;
4. Mai 1838 $\alpha = 0{,}7556$.

Der Werth für $A$, den Pouillet erhält, ist $6^0{,}72$.

Mit diesen Werthen für $A$ und $\alpha$ sind die in den Tabellen als berechnet angegebenen Werthe erhalten, und man sieht, obschon die Dicke der Atmosphäre zwischen 1 und 4 variirt, mit wie grosser Annäherung dennoch die beobachteten Werthe durch diese Rechnung wiedergegeben werden. Man

wird das auch nicht auffallend finden, wenn man erwägt, dass die Absorption der Luft, als eines fast vollkommen durchsichtigen Körpers, sich vorwiegend auf die dunklen Strahlen erstrecken wird, wie es auch durch Versuche von Forbes und Kämtz in den Alpen gezeigt ist[1]).

Diese Werthe von $\alpha$ gelten natürlich nur für einen wirklich vollständig heitern Himmel, sie werden sofort viel kleiner, wenn derselbe nur leicht getrübt ist; sie zeigen, dass bei heiterm Himmel von der Sonnenwärme an Orten, an denen sich die Sonne im Zenith befindet, circa 25 % oder ein Viertel absorbirt wird.

Da man nun das Gesetz kennt, nach welchem die Absorption mit der Dicke der durchstrahlten Schicht zunimmt, so kann man daraus auch berechnen, ein wie grosser Theil der Sonnenwärme, welche der beleuchteten Erdhälfte zugesandt wird, in der Atmosphäre zurückgehalten wird. Vorausgesetzt, dass der Himmel an der ganzen der Sonne zugewandten Erdhälfte heiter sei, erhält man dann, dass ungefähr 0,4 der Sonnenwärme in der Atmosphäre absorbirt wird.

Die Bedeutung der Constanten $A$ in der Gleichung ergibt sich, wenn man $\alpha = 1$ oder $\varepsilon = 0$ setzt, wir erhalten dann

$$t = A,$$

sie gibt also die Temperaturerhöhung des Pyrheliometers, wenn die Erde keine Atmosphäre hätte oder die Atmosphäre vollkommen diatherman wäre: Daraus ergibt sich für die Wärmemenge, welche ein Quadratcentimeter der Erdoberfläche bei senkrechter Incidenz der Sonnenstrahlen in einer Minute von derselben erhielte,

$$w = 0{,}2624\ t = 1{,}7633$$

Wärmeeinheiten, wenn die Atmosphäre durchaus keine absorbirende Wirkung hätte.

Die Wärmemenge, welche die beleuchtete Erdhälfte in einer Minute unter dieser Voraussetzung erhalten würde, ist gleich jener, welche ein zu den Sonnenstrahlen senkrechter durch die Erde gelegter grösster Kreis erhalten würde; also wenn der Radius der Erde gleich $R$ ist

$$W = 1{,}7633\ .\ R^2\ \pi.$$

Wäre diese Wärmemenge auf alle Punkte der beleuchteten Erdhälfte gleichmässig vertheilt, so würde jedes Quadratcentimeter in einer Minute erhalten

$$\frac{1{,}7633\ .\ R^2\ \pi}{2\ R^2\ \pi} = 0{,}8816 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Jeder Punkt der Erde erhält nun im Durchschnitt jeden Tag 12 Stunden lang Wärme von der Sonne, das gibt in einem Jahr für die durchschnittliche Wärmezufuhr auf ein Quadratcentimeter

$$0{,}8816\ .\ 60\ .\ 12\ .\ 365 = 231684$$

1) *Forbes* und *Kämtz,* Poggend. Ann. Bd. XXXII.

Wärmeeinheiten. Das heisst, die Erde empfängt von der Sonne im Laufe des Jahres so viel Wärme, als wenn durch das einem Quadratcentimeter der Erdoberfläche entsprechende Stück der Grenzfläche der Atmosphäre die so berechnete Wärmemenge hindurchginge.

Vorausgesetzt nun, diese gesammte Wärmemenge gelangte ohne Absorption zur Erdoberfläche, und würde dort ohne jeglichen Verlust dazu verwandt, Eis zu schmelzen, so würde dieselbe im Stande sein, eine Eisschicht von 30,89 Meter Dicke zu schmelzen.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass diese Berechnung der von der Sonne uns zugeführten Wärme eine nur angenäherte ist, die mehr dazu geeignet ist, uns ein Bild von der bedeutenden Wärmemenge zu liefern, welche wir von der Sonne erhalten, als ein exaktes Maass derselben zu sein. Das sagt allein schon die Ueberlegung, dass alle diese Rechnungen auf Beobachtungen sich stützen, welche auf dem Raume weniger Quadratcentimer angestellt sind, und dass selbst sehr kleine Beobachtungsfehler oder nur die Ungenauigkeiten, welche bei der Berechnung der Beobachtungen gestattet sind, im schliesslichen Resultate sehr bedeutende Fehler zur Folge haben.

Auf die weitern Folgerungen, welche Pouillet aus seinen Beobachtungen zieht, einzugehen, ist hier nicht der Ort; nur sei noch erwähnt, dass die Temperatur an der Erdoberfläche nicht allein von der Menge der Wärme abhängig ist, welche die Erde von der Sonne erhält, sondern auch von jener Menge, welche die Erde gegen den kalten Himmelsraum ausstrahlt. Auch diese Wärmemenge hat Pouillet zu messen versucht und dann durch sehr geistreiche aber mehr oder weniger auf hypothetischen Grundlagen beruhende Rechnungen die Temperatur des Weltraums zu bestimmen versucht; er findet dieselbe gleich — 142° C. Betreffs der von Pouillet dabei gemachten Annahmen und angewandten Rechnungen müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen.

## §. 31.

**Fortpflanzung der Wärme durch Leitung.** Von der im Bisherigen betrachteten Fortpflanzung der Wärme durch Strahlung unterscheidet sich die zweite der im Anfange dieses Kapitels erwähnten Arten der Fortpflanzung der Wärme, welche wir im Innern der Körper wahrnehmen, wenn sie mit einem wärmern Körper in Berührung sind, die Fortpflanzung durch Leitung dadurch, dass die Wärme sehr viel langsamer nur von Theilchen zu Theilchen im Innern der Körper fortschreitet, so lange an den verschiedenen Stellen des Körpers eine Verschiedenheit der Temperatur stattfindet. Wird z. B. eine Metallstange an ihrem einen Ende erhitzt, so dauert es immer einige Zeit, welche bei verschiedenen Metallen und bei Stangen verschiedener Dicke merklich verschieden ist, bis das andere Ende eine Temperaturerhöhung zeigt. Diese Temperaturerhöhung ist zugleich bei Stangen verschiedener Art eine sehr verschiedene; wenn eine Metallstange von etwa $0^m,3$ Länge an ihrem Ende glühend gemacht

wird, so kann das andere Ende bald nicht mehr ohne Schaden angefasst werden, ein ebensolcher Stab von Holz oder von Glas kann indess an dem einen Ende noch so stark erhitzt werden, ohne dass sich das andere Ende merklich erwärmt.

Auf den ersten Blick scheint demnach das Verhalten der Wärme bei der Fortpflanzung durch Leitung ein ganz anderes zu sein als bei der Fortpflanzung durch Strahlung, denn während die Wärmestrahlen stets mit unmessbar grosser Geschwindigkeit sich ausbreiten, schreitet die Wärme bei der Fortpflanzung durch Leitung viel langsamer und in den verschiedenen Fällen mit sehr verschiedener Geschwindigkeit fort. Indess mit Hülfe der im §. 27 aufgestellten Hypothese über die Absorption der Wärme können wir uns eine Vorstellung über die Fortpflanzung der Wärme durch Leitung bilden, welche sie in den innigsten Zusammenhang mit der Strahlung bringt.

Denken wir uns eine Reihe von Körpern, welche wir der Einfachheit wegen als adiatherman voraussetzen wollen, in gleicher Entfernung von einander aufgestellt; dieselben seien in eine für Wärme undurchdringliche Hülle eingeschlossen. Nun werde der erste der Körper erwärmt. Er wird dann gegen den zweiten Körper Wärme ausstrahlen; dieser wird, da er adiatherman ist, keine Wärme hindurchlassen, sondern alle, welche er nicht zurücksendet, absorbiren und sich dann allmählich erwärmen; wenn seine Temperatur dann in Folge dieser Erwärmung höher geworden ist als diejenige des dritten Körpers, so wird er gegen diesen Wärme ausstrahlen, und dieser dann ebenfalls allmählich sich erwärmen, und so fort: der dritte wird nach der Erwärmung gegen den vierten strahlen und der vierte gegen den fünften. Das wird so lange fort gehen, bis die ganze Körperreihe dieselbe Temperatur hat; da aber jeder Erwärmung des folgenden Körpers erst diejenige des voranstehenden Körpers durch Absorption vorhergehen muss, so wird die Erwärmung der ganzen Körperreihe eine messbare und zwar eine nach der Natur der Körper verschiedene Zeit in Anspruch nehmende.

Ist die betrachtete Körperreihe nicht in einer für die Wärme undurchdringlichen Hülle eingeschlossen, so wird die Körperreihe niemals an den verschiedenen Stellen dieselbe Temperatur erhalten können. Wird der erste z. B. constant auf der Temperatur $T$ gehalten, so wird der zweite, sobald seine Temperatur über diejenige der Umgebung gestiegen ist, nicht allein Wärme gegen den dritten Körper ausstrahlen, sondern auch gegen die Umgebung; das Maximum der Temperatur wird er deshalb dann erreichen, wenn die von ihm in einer gegebenen Zeit abgegebene Wärmemenge gleich wird derjenigen, welche er von dem ersten Körper in derselben Zeit erhält. Seine Temperatur wird daher dann um eine gewisse Grösse $t$ kleiner sein als diejenige des ersten Körpers; so wird auch der dritte Körper im Maximum eine niedrigere Temperatur erhalten und so muss überhaupt die Temperatur der folgenden Körper immer niedriger sein. In welcher Weise die Temperatur in der Reihe abnimmt, das hängt davon ab, mit welcher Geschwindigkeit sich die einzelnen

Körper erwärmen, und eine wie grosse Wärmemenge sie an ihre Umgebung abgeben.

Denken wir uns nun wie bisher die Körper aus Atomen zusammengesetzt, so ergibt sich die Vorstellung über die Fortpflanzung der Wärme durch Leitung hiernach von selbst. Ein Stab z. B. kann darnach aus einer Anzahl paralleler Atomschichten zusammengesetzt gedacht werden. Erwärmt man dessen eines Ende, so erhalten die dort befindlichen Atomschichten eine höhere Temperatur und strahlen dadurch gegen die folgenden Wärme aus. Da nun ein Körper diejenige Wärme, welche er ausstrahlt, auch vorzugsweise absorbirt, so wird diese Strahlung von den zunächst folgenden Schichten vollständig absorbirt werden, und auch diese werden allmählich ihre Temperatur erhöhen, um dann aber sofort wieder gegen die weiter folgenden Schichten Wärme auszustrahlen. In dieser Weise wird durch abwechselnde Absorption und Ausstrahlung wie in der vorhin betrachteten Körperreihe die Wärme durch den Stab sich fortpflanzen mit einer Geschwindigkeit, welche von der Zeit abhängt, deren die einzelnen Atomschichten zur Erwärmung bedürfen, welche also von der Natur des Stabes abhängt. Ist der Stab rings von einer für die Wärme ganz undurchdringlichen Hülle umgeben, so wird schliesslich die Temperatur des Stabes an allen Stellen dieselbe sein und damit wird ein stationärer Zustand eintreten. Wenn aber der Stab an seinem andern Ende oder in seiner ganzen Ausdehnung mit einer kältern oder für Wärme nicht undurchdringlichen Hülle umgeben ist, so wird gerade wie in der erwähnten Körperreihe die Temperatur niemals an allen Stellen dieselbe sein können, sondern sie wird mit der Entfernung der Punkte von dem warmen Ende abnehmen; der stationäre Zustand wird dann eingetreten sein, wenn jede Atomschicht an die folgende und an die Umgebung so viel Wärme abgibt, als sie in derselben Zeit von der vorhergehenden erhält. In welcher Weise dann die Temperatur vertheilt sein wird, das hängt ab von der Schnelligkeit, mit welcher die einzelnen Atomschichten sich erwärmen, und von der Wärmemenge, welche sie an die Umgebung abgeben, also von der Natur des Körpers.

Die Untersuchung der Wärmeleitung hat nun die Aufgabe, allgemein die Temperaturvertheilung in einem irgend wie beschaffenen Körper zu irgend einer Zeit zu bestimmen, wenn die Temperaturvertheilung zu einer bestimmten Zeit gegeben ist. Diese Aufgabe ist eine wesentlich mathematische, denn sie ist gelöst, wenn wir die Wärmemenge berechnen können, welche nach irgend einer Richtung durch einen Querschnitt von gegebener Grösse in dem Körper sich fortpflanzt, welche in demselben absorbirt wird und welche von demselben wieder abgegeben wird. Die Physik hat nur die Aufgabe, gewisse Constanten, welche bei dieser Rechnung benutzt werden müssen, die sogenannte innere und äussere Wärmeleitungsfähigkeit der Körper zu bestimmen.

Poisson[1]) hat die Aufgabe, wenn auch nicht in ihrer Allgemeinheit, so

1) *Poisson*, Théorie mathématique de la chaleur. Paris 1835.

doch für viele Fälle nach der soeben entwickelten Vorstellung über die Wärmeleitung mathematisch gelöst. Er geht von der Voraussetzung aus, dass die Wärmestrahlung einer Atomschicht gegen die benachbarten proportional sei der Temperaturdifferenz der beiden Schichten, ferner proportional der Dauer der Strahlung und schliesslich proportional einer Function des Abstandes der beiden Schichten von einander. Indem Poisson diese Bedingungen mathematisch ausdrückt, gelangt er dann zu gewissen Gleichungen, deren Behandlung zu Ausdrücken führt, in welchen die Temperaturvertheilung im Innern der Körper gegeben ist, wenn man den Zustand des Körpers zu bestimmter Zeit und die oben erwähnten Constanten der innern und der äussern Wärmeleitung kennt. Es würde die uns hier gestellten Grenzen überschreiten, wenn wir auf diese Rechnungen eingehen wollten, wir müssen daher in dieser Beziehung auf die Arbeiten von Poisson verweisen.

Zur Untersuchung der Wärmeleitung ist es indessen nicht nothwendig, sich an die entwickelte Vorstellung zu halten, eine einfachere Betrachtungsweise führt ebenfalls zum Ziel. Die Leitung der Wärme verhält sich nämlich gerade so wie das Fliessen einer Flüssigkeit oder eines Gases von einem Orte grösserer Spannung zu einem andern kleinerer Spannung; die Leitung der Wärme in einem Stabe lässt sich z. B. dem Fliessen eines Gases durch eine Röhre vergleichen, in welche an dem einen Ende hineingeblasen wird. Dem höhern Drucke an der einen Seite entspricht dann die höhere Temperatur des Stabes an dem einen Ende. Nach dieser Anschauungsweise hat Fourier[1]) die Aufgabe zu lösen versucht, wobei er nur die eine Annahme macht, dass die Wärmemenge $q$, welche ein Element eines Körpers an die nebenliegenden abgibt, proportional sei der Temperaturdifferenz der Elemente. Diese Annahme lässt sich nach den Gesetzen der Erkaltung rechtfertigen, da hiernach nur ein Fliessen der Wärme von Molekül zu Molekül stattfindet, und die Temperaturdifferenz benachbarter Moleküle jedenfalls nur klein sein kann. Für kleine Temperaturdifferenzen ist aber die Wärmeabgabe der Temperaturdifferenz proportional.

Auch nach dieser vereinfachten Betrachtungsweise sind wir hier nicht im Stande das Problem der Wärmeleitung aufzulösen; wir wollen nur einen einfachen schon vor Fourier von Biot[2]) entwickelten Fall etwas näher betrachten der uns die Bedeutung der vorhin erwähnten Constanten der innern und äussern Wärmeleitungsfähigkeit kennen lehrt, und zum Verständniss der Methoden, führt, welche man zur Bestimmung derselben angewandt hat.

Es sei ein Stab gegeben von der Länge $l$ und dem Querschnitte $q$, welchen letztern wir als nur so gross voraussetzen wollen, dass seine Temperatur in allen Punkten dieselbe ist; derselbe sei ausser an seinen beiden Enden von

---

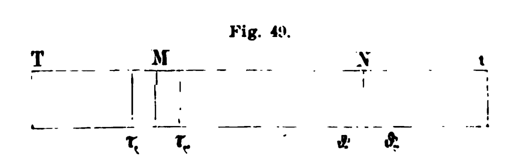
1) *Fourier,* Mémoires de l'Académie des sciences T. IV u. V. 1812. Théorie analytique de la chaleur. Paris 1822.

2) *Biot,* Traité de physique. Tome IV.

einer für die Wärme ganz undurchdringlichen Hülle umgeben, so dass er keine Wärme abgeben kann. Dieser Stab werde an seinem einen Ende auf die Temperatur $T$ erwärmt und constant auf derselben erhalten. Die Wärme wird sich dann durch den Stab fortpflanzen und nach einiger Zeit das andere Ende des Stabes über die Temperatur der Umgebung erheben. Da dieses Ende nun Wärme abgeben kann, so wird es schliesslich eine Temperatur annehmen, welche niedriger ist als $T$ und höher als diejenige der Umgebung, sie sei $t$, während diejenige der Umgebung $0^0$ sei, so dass $T$ und $t$ zugleich den Ueberschuss der Temperatur des Stabes an den betreffenden Stellen über diejenige der Umgebung bedeuten. Diese constante Temperatur wird dann eintreten, wenn das Ende des Stabes so viel Wärme von den wärmern Theilen des Stabes erhält, als es in derselben Zeit an die kältere Umgebung abgibt. Wenn das der Fall ist, muss auch in dem ganzen Stabe ein stationärer Wärmezustand vorhanden sein, da nur dann das Ende des Stabes eine constante Wärmemenge erhalten kann, wenn seine Temperatur um eine constante Grösse niedriger ist als diejenige der vorhergehenden Querschnitte des Stabes.

Damit nun aber dieser stationäre Zustand im Stabe eintreten kann, ist nothwendig, dass durch jeden Querschnitt desselben in gleichen Zeiten dieselbe Wärmemenge hindurchfliesse; denn wäre das nicht der Fall, würde z. B. durch einen Querschnitt des Stabes weniger Wärme hindurchfliessen, so würde vor demselben eine Anhäufung von Wärme, also eine Erhöhung der Temperatur eintreten, und der stationäre Zustand wäre gestört. Sei nun $w$ die Wärmemenge, welche durch einen Querschnitt $M$ (Fig. 49) des Stabes hindurchfliesst,

Fig. 49.




und $w'$ diejenige, welche in derselben Zeit durch $N$ geht, so muss demnach

$$w = w'$$

sein. Ist nun $\tau_,$ die Temperatur des unmittelbar vor $M$, $\tau_{,,}$ diejenige des unmittelbar hinter $M$ liegenden Querschnittes, so ist nach der vorher gemachten Annahme

$$w = m\,(\tau_, - \tau_{,,}),$$

worin $m$ eine Constante bedeutet. Sind $\vartheta_,$ und $\vartheta_{,,}$ die Temperaturen der ebenso zu $N$ liegenden Querschnitte, so ist auch

$$w' = m\,(\vartheta_, - \vartheta_{,,})$$

und daraus folgt:

$$\tau_, - \tau_{,,} = \vartheta_, - \vartheta_{,,}$$

oder die Temperaturdifferenz zweier aufeinanderfolgender nebeneinanderliegender Querschnitte ist durch die ganze Länge des Stabes dieselbe. Das Gleiche

muss dann auch für alle gleichweit von einander entfernte Querschnitte gelten, so dass die Temperatur in unserem Stabe nach einer arithmetischen Reihe abnimmt, wenn die Abstände vom Anfangspunkte nach einer ebensolchen Reihe wachsen.

Die Temperatur $\vartheta$ irgend eines um $x$ von dem Anfangspunkte entfernten Querschnittes ist daher

$$\vartheta = T - a \,.\, x,$$

worin dann $a$ die Temperaturdifferenz zweier um die Längeneinheit von einander entfernter Querschnitte ist, oder

$$a = \frac{T - t}{l}.$$

Bezeichnen wir nun jene Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit des Stabes hindurchfliesst, wenn zwei in der Entfernungseinheit von einander befindliche Querschnitte eine Temperaturdifferenz von 1° C. haben, mit $k$, so ist die in der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt des Stabes hindurchfliessende Wärmemenge

$$w = k \,.\, q \,.\, \frac{T - t}{l}.$$

Diese soeben definirte constante Grösse $k$ nennt man die innere Wärmeleitungsfähigkeit der Substanz des Stabes.

Das Gesetz der Temperaturvertheilung in dem Stabe muss ein anderes werden, wenn der Stab nicht von einer für die Wärme undurchdringlichen Hülle, wenn er also z. B. von der Luft umgeben ist. Wir gelangen zu dem Gesetze in diesem Falle, wenn wir auch hier den Satz anwenden, dass der stationäre Zustand des Stabes dann eingetreten sein muss, wenn jedes Element des Stabes von dem vorhergehenden so viel Wärme erhält, als es an das folgende kältere und an die umgebende Luft abgibt. Bezeichnen wir nun, um diese Wärmemengen zu erhalten, die Temperatur eines Querschnittes des Stabes, der um die Grösse $x$ von dem erwärmten Punkte entfernt ist, mit $t$, so wird in einer Entfernung $x + \Delta x$ die Temperatur sein $t - \Delta t$. Nehmen wir nun an, $\Delta x$ und somit auch $\Delta t$ sei sehr klein, eigentlich unendlich klein, so wird man ohne merklichen Fehler annehmen dürfen, dass in diesem Stückchen des Stabes die Temperatur proportional dem Abstande von der Wärmequelle abnimmt; die Temperaturdifferenz zweier um die Abstandseinheit von einander entfernter Querschnitte würde dann sein, wenn die Temperatur in dieser Länge nach demselben Gesetze abnähme,

$$\frac{\Delta t}{\Delta x}$$

und deshalb wird die durch den Querschnitt des Stabes, der um $x$ von der Wärmequelle entfernt ist, in der Zeiteinheit hindurchgehende Wärmemenge sein

$$w = q \cdot k \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x},$$

worin $k$ dieselbe Bedeutung hat wie vorhin, also die innere Wärmeleitungsfähigkeit des Stabes ist.

Um nun die Wärmemenge zu erhalten, welche durch den um $x + \Delta x$ entfernten Querschnitt des Stabes hindurchgeht, müssen wir beachten, dass die Temperatur des um $\Delta x$ weiter entfernten Querschnittes des Stabes um $\Delta (t - \Delta t)$ niedriger ist als die des Querschnittes $x + \Delta x$. Denn bezeichnen wir für einen Augenblick die Temperatur dieses letztern Querschnittes mit $t'$, so muss die Temperatur um $\Delta t'$ abnehmen, wenn wir uns nochmals um $\Delta x$ von der Wärmequelle entfernen. Nun ist aber $t' = t - \Delta t$, somit $\Delta t' = \Delta (t - \Delta t)$. Bezeichnen wir nun den Unterschied zwischen diesen Temperaturdifferenzen $\Delta t - \Delta (t - \Delta t)$ als die zweite Differenz mit $\Delta^2 t$, so ist $\Delta (t - \Delta t) = \Delta t - \Delta^2 t$. Für die Wärmemenge $w'$, welche durch den Querschnitt $x + \Delta x$ in der Zeiteinheit hindurchgeht, erhalten wir daher dem Vorigen ganz analog

$$w' = q \cdot k \cdot \frac{\Delta t - \Delta^2 t}{\Delta x}.$$

Die Wärmemenge $w$ erhält das zwischen den beiden Querschnitten $x$ und $x + \Delta x$ enthaltene Element des Stabes, die Wärmemenge $w'$ gibt es durch die innere Leitung an die folgenden kältern Schichten ab. Die Wärmemenge

$$w - w' = k \cdot q \cdot \left\{ \frac{\Delta t}{\Delta x} - \frac{\Delta t - \Delta^2 t}{\Delta x} \right\} = k \cdot q \cdot \frac{\Delta^2 t}{\Delta x}$$

erhält es also mehr, wie es in Folge der innern Leitung wieder abgibt. Da nun aber bei dem stationären Temperaturzustande jedes Element des Stabes ebenso viel Wärme abgeben muss, als es erhält, so muss diese Wärmemenge von dem Elemente des Stabes nach aussen oder durch äussere Leitung abgegeben werden. Bezeichnen wir demnach mit $h$ die Wärmemenge, welche die Flächeneinheit in der Zeiteinheit nach aussen abgibt, wenn die Temperaturdifferenz der Oberfläche und der Umgebung gleich $1^0$ ist, es ist dieses die äussere Wärmeleitungsfähigkeit, bezeichnen wir ferner den Umfang des Stabes mit $p$, so wird die von dem zwischen $x$ und $x + \Delta x$ liegenden Stabelemente in der Zeiteinheit, immer unter Voraussetzung die Umgebung habe die Temperatur $0^0$, nach aussen abgegebene Wärmemenge

$$h \, . \, t \, . \, p \, \Delta x,$$

da dann $p \, \Delta x$ die Oberfläche des Stabelementes ist.

Nach dem Vorigen muss daher

$$k \cdot q \cdot \frac{\Delta^2 t}{\Delta x} = h \cdot t \cdot p \, \Delta x$$

oder

$$\frac{\Delta^2 t}{\Delta x^2} = \frac{h \, . \, p}{k \, . \, q} \cdot t \, .$$

Diese Beziehung zwischen der Temperatur $t$ irgend eines Querschnittes des Stabes und dem Unterschiede $\Delta^2 t$ zwischen den Temperaturdifferenzen je zweier auf einander folgender um $\Delta x$ von einander entfernter Querschnitte

ns die Anwendung des Satzes, dass jedes Element des Stabes, wenn
onäre Zustand eingetreten ist, ebenso viel Wärme abgeben muss, als
ingt.

s dieser Beziehung folgt nun aber auch, das übersieht man leicht,
z bestimmtes Gesetz für die Abnahme der Temperatur selbst längs
es.

Integralrechnung lässt uns dieses Gesetz finden, sie zeigt, dass wenn
3 zwei zu bestimmende Constanten bedeuten und $e$ die Grundzahl der
nten Neper'schen oder natürlichen Logarithmen ist, zwischen der
tur $t$ eines Querschnittes und seiner Entfernung $x$ von der erwärmten
e Gleichung besteht

$$t = A \cdot e^{x \cdot \sqrt{\frac{h \cdot p}{k \cdot q}}} + B \cdot e^{-x \cdot \sqrt{\frac{h \cdot p}{k \cdot q}}}.$$

nt man demnach die Constanten $A$ und $B$, sowie $h$, $p$, $k$ und $q$, so
n für jede Entfernung $x$ von der erwärmten Stelle des Stabes die
tur des dort befindlichen Querschnittes berechnen.

r einen bestimmten Fall ist es nun leicht, die Constanten $A$ und $B$ zu
en, nämlich für den Fall, dass der Stab eine unendliche Länge,
e solche Länge $l$ hat, dass das Ende des Stabes keine höhere Tem-
als die Umgebung, nach unserer Voraussetzung also die Temperatur

die Gleichung uns nämlich die Temperatur jedes Querschnittes des
eben muss, so muss sie uns auch diejenige der auf die Temperatur $T$
en Stelle des Stabes liefern; für diese ist aber $x = 0$, demnach muss

$$T = A \cdot e^0 + B \cdot e^{-0} = A + B.$$

zen wir nun aber $x = \infty$, so muss $t = 0$ sein, deshalb haben wir

$$0 = A \cdot e^\infty + B \cdot e^{-\infty} = A \cdot e^\infty + \frac{B}{e^\infty}$$

er Gleichung kann nur dann genügt werden, wenn

$$A = 0.$$

raus folgt dann

$$B = T$$

re Gleichung zwischen $t$ und $x$ wird

$$t = T \cdot e^{-x \cdot \sqrt{\frac{h \cdot p}{k \cdot q}}}.$$

Temperaturen der Querschnitte in den Entfernungen

$$x = l; \quad 2\,l; \quad 3\,l; \quad 4\,l$$

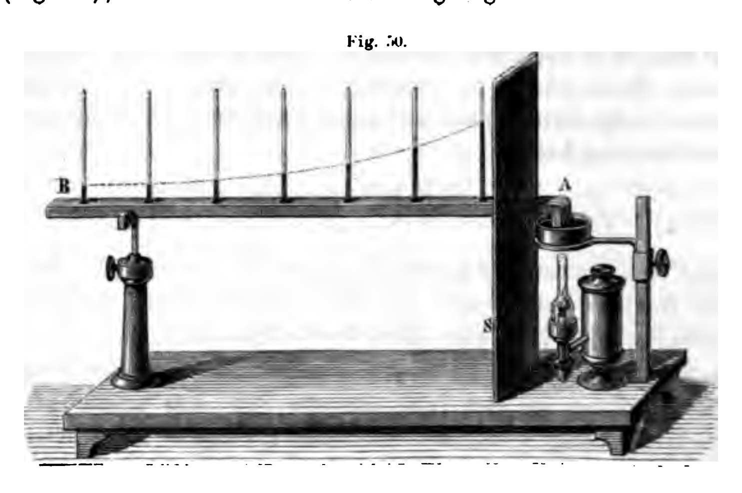
er

$$e^{-l\sqrt{\frac{hp}{k \cdot q}}}; \quad T \cdot e^{-2\,l\sqrt{\frac{hp}{k \cdot q}}}; \quad T \cdot e^{-3\,l\sqrt{\frac{hp}{k \cdot q}}}; \quad T \cdot e^{-4\,l\sqrt{\frac{hp}{k \cdot q}}}.$$

Es folgt somit, dass in einer solchen Stange die Temperaturen nach einer geometrischen Reihe abnehmen müssen, wenn die Abstände von der Wärmequelle in einer arithmetischen Reihe wachsen.

Diese Folgerung der Theorie der Wärmeleitung hat Biot[1]) durch mehrere Versuche experimentell bestätigt. Er nahm lange, sehr dünne Metallstangen *AB* (Fig. 50), welche an dem Ende *A* umgebogen waren und deren umgebogenes Ende in einen Napf mit Quecksilber tauchte, welches durch eine untergesetzte Lampe erwärmt wurde. Die Strahlung der Lampe gegen die Stangen wurde dadurch verhindert, dass die Stangen unmittelbar vor der Wärmequelle durch einen Schirm *S* hindurchgeführt waren. In die Stangen waren in nahezu gleichen Abständen kleine Löcher gebohrt, so gross, dass sie die Gefässe kleiner empfindlicher Thermometer aufnehmen konnten, welche die Temperaturen der betreffenden Querschnitte anzeigten. Um die Temperaturangaben sicherer zu machen, war vorher in die Löcher etwas Quecksilber gebracht, so dass die Kugeln der Thermometer ganz in demselben untertauchten. Zu den Beobachtungen wurde nun das Quecksilber im Gefässe so lange auf einer constanten Temperatur erhalten, bis sämmtliche in dem Stab befindliche Thermometer stationär geworden waren, die Stange also ihren stationären Temperaturzustand erreicht hatte. Die Stangen waren so lang, dass das Ende derselben keine Temperaturerhöhung zeigte.

Fig. 50.




Die Temperatur der Luft war bei dem sofort näher zu betrachtenden Versuche von Biot gleich 16°,25. Die obigen Gleichungen beziehen sich daher bei diesem Versuche, wie bei allen, bei denen die Temperatur der Umgebung nicht gleich Null ist, nicht auf die Temperaturen der Stange selbst, sondern auf den Ueberschuss der Temperatur der Stange über diejenige der umgebenden Luft. Folgende Tabelle enthält die Beobachtungsresultate an einer

1) *Biot*, Traité de physique T. IV.

isernen Stange, deren Länge circa $2^m$ war. Die Bezeichnung der Thermometer , 2, 3 ... ist von der erwärmten Stelle an gerechnet.

| Nr. des Thermometers | Abstand desselben von der erw. Stelle $x$ | Temperaturunterschied zwischen Luft und Stange beobachtet $t$ | berechnet | Unterschied zwischen Beobachtung und Rechnung |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,000 Decim. | $86^0,25$ C. | $85^0,60$ C. | $+ 0^0,65$ C. |
| 1 | 2,115 „ | $29^0,37$ „ | $29^0,37$ „ | $0^0,00$ „ |
| 2 | 3,115 „ | $17^0,50$ „ | $17^0,70$ „ | $- 0^0,20$ „ |
| 3 | 4,009 „ | $11^0,25$ „ | $11^0,25$ „ | $0^0,00$ „ |
| 4 | 4,970 „ | $7^0,20$ „ | $6^0,94$ „ | $+ 0^0,26$ „ |
| 5 | 5,920 „ | $4^0,70$ „ | $4^0,30$ „ | $+ 0^0,40$ „ |
| 6 | 7,777 „ | $2^0,20$ „ | $1^0,66$ „ | $+ 0^0,56$ „ |
| 7 | 9,671 „ | $1^0,25$ „ | $0^0,64$ „ | $+ 0^0,61$ „ |
| 8 | 11,556 „ | $0^0,00$ „ | $0^0,00$ „ | $0^0,00$ „ |

Die Vergleichung zwischen Theorie und Erfahrung wurde so durchgeführt, ass zunächst aus zwei Beobachtungen die unbekannte $\sqrt{\frac{h \cdot p}{k \cdot q}}$ und die Conante $T$ berechnet wurde. Die so gefundene Temperatur $T$ ist neben 0 als ie berechnete Temperatur der Wärmequelle angeführt. Mit diesem $T$ und em gefundenen Werthe des Exponenten sind dann die übrigen als berechnet ngegebenen Werthe erhalten worden. Bezeichnen wir den Ausdruck unter em Wurzelzeichen mit $a^2$ und setzen

$$e = 10^{\frac{1}{m}}; \; m = 2{,}302585,$$

o erhalten wir aus den beiden Beobachtungen 2 und 4 die Gleichungen

$$29{,}37 = T \,.\, 10^{-\frac{a}{m} \cdot 2{,}115}; \; 11{,}25 = T \,.\, 10^{-\frac{a}{m} \cdot 4{,}009},$$

ind daraus in briggischen Logarithmen

$$\frac{a}{m} = \frac{\log 29{,}37 - \log 11{,}25}{4{,}009 - 2{,}115} = 0{,}2200767$$

ind

$$\log T = \log 29{,}37 + 0{,}2200767 \,.\, 2{,}115 = \log 85{,}60.$$

Wie die hiermit berechnete Tabelle zeigt, stimmen die aus der Theorie erechneten Werthe sehr gut mit den direkt beobachteten überein.

Ist die Stange nicht so lang, dass das eine Ende derselben nach Eintritt les stationären Zustandes eine höhere als die Temperatur der Umgebung hat, o muss man zur Berechnung der Temperaturen den allgemeinen Ausdruck anenden. Die Constanten $A$ und $B$ lassen sich dann nur aus den Versuchen estimmen; man kann indess auch ohne sie zu kennen das Gesetz ableiten, ach welchem die Temperaturen in dem Stabe abnehmen müssen.

In Abständen $x$ gleich $r + l$, $r + 2l$, $r + 3l$ ... sind dann die Temperaturen

$$t = A \cdot e^{ra + la} + B \cdot e^{-ra - la}$$
$$t_1 = A \cdot e^{ra + 2la} + B \cdot e^{-ra - 2la}$$
$$t_2 = A \cdot e^{ra + 3la} + B \cdot e^{-ra - 3la},$$

und deshalb

$$t + t_2 = A \cdot e^{ra}\left(e^{la} + e^{3la}\right) + B \cdot e^{-ra}\left(e^{-la} + e^{-3la}\right)$$
$$= \left\{A \cdot e^{ra} \cdot e^{2la} + B \cdot e^{-ra} \cdot e^{-2la}\right\}\left\{e^{la} + e^{-la}\right\}$$

und daraus

$$\frac{t + t_2}{t_1} = e^{la} + e^{-la} = C.$$

Es muss demnach die Temperatur, wenn die Abstände von irgend einer Stelle des Stabes in arithmetischer Reihe zunehmen, von da ab in einer solchen Reihe abnehmen, dass, wenn man die Summe der Temperaturen zweier Querschnitte durch die Temperatur des in der Mitte zwischen diesen liegenden Querschnittes dividirt, der Quotient durch die ganze Länge des Stabes constant ist.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass der vorhin betrachtete Fall einer unendlich langen Stange unter dieses allgemeine Gesetz fällt, da die geometrische Reihe eine solche ist, bei welcher der Quotient aus der Summe je zweier abwechselnder Glieder und dem dazwischen liegenden eine constante Grösse ist.

Die sofort zu erwähnenden Versuche von Despretz, sowie von Wiedemann und Franz haben gezeigt, dass in der That bei gut leitenden Metallstangen die Abnahme der Temperatur durch dieses Gesetz dargestellt wird.

Auch für den nicht stationären Zustand der Temperatur in einem Stabe kann man leicht eine der p. 264 für den stationären Zustand erhaltenen analoge Gleichung ableiten, welche die Temperaturänderung irgend einer Stelle des Stabes in ihrer Abhängigkeit von der Zeit darstellt. Wie wir p. 264 zeigten, ist bei dem stationären Zustande der Ueberschuss der in der Zeiteinheit in ein Stück des Stabes von der Länge $\Delta x$ eintretenden über die im Stabe aus demselben Stück ausfliessende Wärme gegeben durch

$$k q \cdot \frac{\Delta^2 t}{\Delta x}.$$

Ist der stationäre Zustand noch nicht erreicht, so können wir doch in einem unendlich kleinen Zeittheilchen $\Delta z$ den augenblicklichen Zustand als constant ansehen, und erhalten dann für die in diesem Zeittheilchen in das Stück des Stabes mehr einfliessende als im Innern des Stabes weiterfliessende Wärme den Ausdruck

$$k q \cdot \frac{\Delta^2 t}{\Delta x} \cdot \Delta z;$$

wo dann $t$ die Temperatur des betrachteten Querschnittes zur Zeit $z$ bedeutet. Das Stück $\Delta x$ strahlt nun aber gleichzeitig Wärme nach aussen, und die in dem Zeittheilchen $\Delta z$ nach aussen abgegebene Wärmemenge ist

$$t \,.\, h p \,.\, \Delta x \,.\, \Delta z,$$

so dass die in diesem Zeittheilchen $\Delta x$ sich anhäufende Wärme ist

$$\left(k\, q \cdot \frac{\Delta^2 t}{\Delta x} - hp \cdot \Delta x \cdot t\right) \Delta z.$$

In Folge dieser Wärmeanhäufung wird die Temperatur des betrachteten Stückes um einen solchen Werth $\Delta t$ steigen, dass das Product aus der specifischen Wärme und dem Gewichte des Stückes $\Delta x$ des Stabes multiplicirt mit $\Delta t$, wodurch wir nach §. 14 die zur Erwärmung dieses Stabstückes um $\Delta t$ erforderliche Wärmemenge erhalten, gleich ist jener in dem Stücke aufgehäuften Wärmemenge. Setzen wir die specifische Wärme des Stabes gleich $c$, seine Dichtigkeit gleich $\delta$, so erhalten wir deshalb

$$c \cdot q\, \Delta x \cdot \delta \cdot \Delta t = \left(kq \cdot \frac{\Delta^2 t}{\Delta x} - hp \cdot \Delta x \cdot t\right) \Delta z$$

und daraus

$$\frac{\Delta t}{\Delta z} = \frac{k}{\delta \,.\, c} \cdot \frac{\Delta^2 t}{\Delta x^2} - \frac{h p}{\delta \,.\, c \,.\, q} \cdot t.$$

Diese Gleichung ist der allgemeinste Ausdruck für die Wärmeleitung in einem Stabe, sie schliesst deshalb auch den vorher im speciellen betrachteten Fall des stationären Temperaturzustandes in sich. Man erkennt das sofort; denn ist die Temperatur stationär geworden, so ist $\frac{\Delta t}{\Delta z}$ gleich 0, da dann an jeder Stelle des Stabes die Temperatur constant ist, so lange der stationäre Zustand dauert. Damit wird dann aber

$$\frac{k}{c \,.\, \delta} \cdot \frac{\Delta^2 t}{\Delta x^2} = \frac{hp}{qc\delta} \cdot t$$

oder

$$\frac{\Delta^2 t}{\Delta x^2} = \frac{hp}{kq} \cdot t,$$

wie wir p. 264 direkt ableiteten.

Wenn der stationäre Zustand im Stabe nicht besteht, so ändert sich die Temperatur an jeder Stelle des Stabes mit der Zeit, wie das auch obige Gleichung zeigt. Das Gesetz dieser Aenderung hängt aber wesentlich ab von der Art, wie die Erwärmung stattfindet; die allgemeine Gleichung allein führt deshalb auch nicht zu einer bestimmten Abhängigkeit der Temperatur von $z$ und $x$; um eine solche zu erhalten, muss die Art der Erwärmung des Stabes noch genauer bestimmt werden. Wir werden im nächsten §. zwei Fälle besprechen, bei denen diese nähern Bestimmungen gemacht sind, wenn wir auch wegen der Schwierigkeit der mathematischen Behandlung dieselben nicht eingehender untersuchen können.

## §. 32.

**Leitungsvermögen fester Körper.** Aus dem im vorigen §. näher betrachteten Falle ergibt sich, dass zur Lösung der die Wärmeleitung betreffenden Aufgaben die beiden Constanten $k$ und $h$, die innere und die äussere Wärmeleitungsfähigkeit der verschiedenen Substanzen bekannt sein müssen. Die letztere Constante bedeutet, wie wir sahen, jene Wärmemenge, welche durch die Einheit der Oberfläche eines Körpers in der Zeiteinheit in das angrenzende Mittel übergeht, wenn die Temperaturdifferenz des Körpers und seiner Umgebung gleich 1° C. ist.

Was zunächst diese letztere angeht, so folgt aus der Definition derselben dass sie sich aus der Erkaltungsgeschwindigkeit des betreffenden Körpers bestimmen lässt. Die Erkaltungsgeschwindigkeit gibt an, um wie viel Grade die Temperatur eines Körpers in der Zeiteinheit sinken würde, wenn die Abkühlung einfach der Zeit proportional wäre. Die in der Zeiteinheit von einem Körper bei constanter Temperatur abgegebene Wärmemenge ist daher gleich dem Produkte aus dem Gewichte des Körpers $P$, seiner specifischen Wärme $c$ und der Geschwindigkeit $v$ der Erkaltung. Ist daher $t$ die Temperatur des Körpers, $\vartheta$ diejenige des angrenzenden Mittels und $S$ die Grösse der Oberfläche des Körpers, so ist

$$h\,(t - \vartheta) = \frac{P \, . \, c \, . \, v}{S}.$$

Wie wir sahen, können wir nun, so lange $t - \vartheta$ nicht grösser als 50—60° ist, setzen

$$v = K\,(t - \vartheta),$$

und somit

$$h = \frac{P \, . \, c}{S} \cdot K.$$

Man würde also, um z. B. die äussere Wärmeleitungsfähigkeit irgend einer Substanz in der Luft, oder in einer Flüssigkeit zu bestimmen, ein mit der Substanz bedecktes Thermometer in der Luft oder in der Flüssigkeit erkalten lassen müssen.

Die äussere Wärmeleitungsfähigkeit $h$ ist den früher mitgetheilten Gesetzen der Ausstrahlung und Erkaltung gemäss auch für solche Temperaturdifferenzen, für welche das einfache Gesetz gilt, keine constante Grösse, sondern ändert sich mit der Natur des Mittels, in welchem der Körper sich befindet. Sie ist deshalb nicht eine bestimmte ein für allemal bei einem gegebenen Körper constante Grösse, sondern hängt jedesmal von den Umständen des Versuches ab.

Die innere Leitungsfähigkeit $k$ der verschiedenen Substanzen hat man vielfach und nach verschiedenen Methoden zu bestimmen gesucht. Die erste Methode, welche Fourier[1]) und Péclet[2]) benutzten, besteht darin, dass man

---

1) *Fourier*, Ann. de chim. et de phys. T. XXXVII. Poggend. Ann. Bd. XIII.
2) *Péclet*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. II. Poggend. Ann. Bd. LV.

die Wärmemenge beobachtet, welche durch eine Metallplatte von bestimmter Dicke in gegebener Zeit hindurchgeht, deren Seitenflächen auf einer bestimmten Temperatur erhalten werden. Ist die Platte so angebracht, dass sie keine Wärme verliert, dass durch die eine Fläche die Wärme in dieselbe eintritt und sämmtliche Wärme durch die andere Fläche wieder austritt, so muss für diese das in dem vorigen §. unter der Voraussetzung, dass der Stab in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle sich befindet, entwickelte Gesetz der Temperaturvertheilung gelten. Ist demnach $T$ die Temperatur der einen, $t$ diejenige der andern Grenzfläche, ist ferner $q$ der Querschnitt, $d$ die Dicke der Platte und $w$ die in der Zeit $x$ hindurchgegangene Wärmemenge, so ist

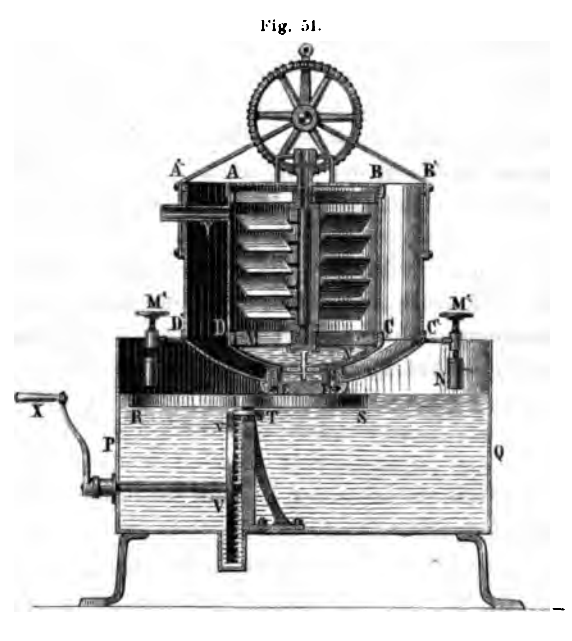
$$w = k \cdot q \cdot \frac{T-t}{d} \cdot x.$$

Sind daher $w$, $T$, $t$ und $x$ durch die Beobachtung bestimmt, so lässt sich $k$ berechnen.

Wir wollen hier nur die Methode von Péclet etwas genauer betrachten und an ihr die Schwierigkeiten derselben zeigen.

Der von Péclet benutzte Apparat ist Fig. 51 abgebildet. Ein Cylinder von Weissblech $ABCD$ ist von einem zweiten weitern Cylinder $A'$ $B'$ $C'$ $D'$ so umgeben, dass zwischen beiden ein Zwischenraum von circa 1 Decim. bleibt. Unten ist der Zwischenraum beider Cylinder durch einen Korkring, in welchen der innere Cylinder wasserdicht eingesetzt ist, geschlossen. Dieser Korkring bildet den auch nach unten offenen Hals des innern Cylinders. In den Korkring ist mit Stiften und Kitt die Metallplatte $EF$ eingesetzt, welche den innern Cylinder nach unten wasserdicht verschliesst. Der Zwischenraum zwischen den beiden Cylindern wird dann locker mit gekämmter Wolle angefüllt, um zu verhindern, dass dem innern Cylinder anders als durch die Metallplatte Wärme zugeführt oder genommen werden kann. Der innere Cylinder wird mit Wasser von der Temperatur $t$ gefüllt, und nun der ganze Apparat in ein grosses Gefäss $PQ$

Fig. 51.



gesetzt, so dass die Stellschrauben $M' M'$ auf den Unterlagen $N' N'$ ruhen und die Platte $EF$ in das Wasser des untern Gefässes taucht, welches die Temperatur $T$ hat.

In dem Gefässe $ABCD$ war ein Rührapparat angebracht, der aus einem kupfernen Rohre bestand, an welchem eine Anzahl geneigter Flügel befestigt waren. Im Innern des Rohres befand sich das Thermometer zur Beobachtung der Temperatur des Wassers. Der Rührer wurde durch ein oben auf dem Apparate befindliches gezähntes Rad getrieben, welches in einen Trieb des kupfernen Rohres eingriff. Um die Axe des Rührers zu tragen, war in dem innern Gefässe eine Stange $MN$ befestigt. Unterhalb derselben setzte sich der Rührer fort und trug an einem Rahmen Stücke von Haartuch, welche auf der Platte $EF$ schleiften, um die Wasserschicht, welche die Platte bedeckte, immerfort zu erneuern. Zu demselben Zwecke befand sich an der untern Seite der Platte ein Rad $RS$, dessen Flügel von Tressen waren, und welches durch das mit der Kurbel $x$ bewegte Zahnrad $VV$ gedreht wurde. Der Zweck dieser Vorrichtung wird sofort klar werden.

Zunächst untersuchte nun Péclet, ob die theoretische Voraussetzung dieser Methode richtig sei, nämlich ob in der That die Wärmemenge, welche die Platte durchsetzte, der Temperaturdifferenz der untern und obern Seite der Platte proportional sei. Ist das der Fall, so müssen die Temperaturdifferenzen zwischen dem Wasser des obern und des untern Gefässes demselben Gesetze folgen, wie die Temperaturdifferenzen eines erkaltenden Körpers und seiner Umgebung, so lange das einfache Gesetz der Erkaltung richtig ist. Denn zwischen den beiden Wassermassen, welche durch die Platte getrennt sind, tritt ebenso eine Ausgleichung der Temperatur ein, wie zwischen dem erkaltenden Körper und seiner Umgebung, mit dem Unterschiede nur, dass hier der wärmere Körper seine Temperatur behält und diejenige des kältern allmählich steigt. Bezeichnen wir demnach die Erwärmungsgeschwindigkeit der obern Wassermenge, dieselbe in der Bedeutung genommen, wie früher §. 26 und 29 die Erkaltungsgeschwindigkeit, mit $a \cdot \vartheta$, die Temperaturdifferenz beider Wassermengen zu Anfang des Versuches mit $\vartheta_0$, diejenige nach der Zeit $x$ mit $\vartheta$, so muss

$$\vartheta = \vartheta_0 \, e^{-a \cdot x} = \vartheta_0 \cdot 10^{-\frac{a \cdot x}{m}}$$

sein, worin wieder $m$ der Modulus der briggischen Logarithmen ist. Daraus erhält man

$$a = \frac{m}{x} (\log \vartheta_0 - \log \vartheta).$$

Das Gesetz zeigte sich strenge richtig, denn wurde bei ein und derselben Versuchsreihe aus irgend einer zur Zeit $x$ beobachteten Temperatur $\vartheta$ die Grösse $a$ berechnet, so ergab sich immer derselbe Werth. Ist nun $P$ die Wassermenge des obern Gefässes, oder genauer der Wasserwerth[1]) des Ge-

1) Als Wasserwerth eines Körpers bezeichnet man jenes Wassergewicht, welches

fässes $ABCD$ mit Wasser und Rührer, so ist das Produkt $P \, . \, a$ die Wärmemenge, welche durch die Platte $EF$ in der Zeiteinheit hindurchgegangen wäre, wenn die Temperaturdifferenz der untern und obern Seite während dieser Zeit constant 1° C. gewesen wäre. Es bedarf das wohl keiner weitern Erläuterung, da es sich nach dem Frühern unmittelbar aus der Bedeutung der Grösse $a$ ergibt, die wir damals den Umständen der Versuche gemäss gleich $\frac{S \, . \, E}{P \, . \, c}$ fanden.

Daraus folgt dann weiter, dass

$$P \, . \, a = \frac{k \, . \, q}{d}.$$

Bei Platten verschiedener Dicke musste daher die aus diesen Versuchen sich ergebende Grösse $a$ der Dicke der Platten umgekehrt proportional sein. Als nun Péclet an seinem Apparate noch nicht die Vorrichtungen angebracht hatte, welche immerfort an den Platten herstreiften und so die Wasserschicht, welche die Platten durch Adhäsion bedeckten, immerfort erneuerten, fand sich, dass die Constante $a$ fast vollständig von der Dicke der Platten unabhängig war. Péclet vermuthete den Grund dieses Unterschiedes von Theorie und Erfahrung darin, dass sich die Platte an ihrer untern und obern Seite in Folge der Adhäsion mit einer stagnirenden Wasserschicht bedeckt hätte, von denen die untere keineswegs die Temperatur des Wassers im untern Gefässe, sondern eine niedrigere und die obere keineswegs die von dem Thermometer des obern Gefässes angegebene Temperatur hatte, sondern eine höhere. Die Wärme hatte daher in der That nicht nur die Metallplatte, sondern ausser dieser auch die beiden sie einschliessenden Wasserschichten zu durchdringen. Da nun aber das Wasser sehr viel schlechter leitet als irgend ein Metall, so wird der Einfluss der Metallplatte fast verschwinden müssen.

Nach Einbringen der Rührapparate zeigte sich nun in der That $a$ sehr viel grösser und zugleich der Dicke $d$ der Metallplatte umgekehrt proportional. So fand sich, als in dem obern Gefässe Wasser von gewöhnlicher Temperatur circa 15°, und in dem untern solches von 24° war, dass bei 2 Bleiplatten, deren eine $20^{mm}$, die andere $15^{mm}$ dick war, die Zeiten gleicher Temperaturerhöhung des obern Wassers 500″ und 380″ waren; wie man sieht, verhalten sich diese Zeiten wie 1 zu 0,75, die Werthe von $a$ verhalten sich demnach, wie es die Theorie verlangt, wie 0,75 zu 1.

Der Werth von $a$, den Péclet bei dem Versuche mit der $20^{mm}$ dicken Bleiplatte erhielt, war

$$a = 0{,}000294.$$

Den Wasserwerth $P$ des obern Gefässes gibt er zu 3,2870 Kilogr., den Querschnitt der Platte $FE$ zu 0,005026 Quadratmeter; daraus erhält er für die

dieselbe Wärmemenge zur Erwärmung um 1° C. gebraucht als der Körper, oder was dasselbe ist, die Anzahl Wärmeeinheiten, welche der Körper zur Erwärmung um 1° gebraucht. Wie man ihn bestimmt, werden wir im vierten Kapitel sehen.

Wärmemenge, welche eine Bleiplatte von der Dicke $1^{mm}$, und der Oberfläche 1 Quadratmeter in einer Sekunde durchdringt, wenn die Temperaturdifferenz der beiden Flächen der Platte constant $1^0$ C. beträgt:

$$k = \frac{d \,.\, P \,.\, a}{q} = \frac{20 \,.\, 3{,}2870 \,.\, 0{,}000294}{0{,}005026} = 3{,}84,$$

eine Zahl, welche uns die innere Wärmeleitungsfähigkeit des Bleies in den gewählten Einheiten liefert.

Es scheint indess auch so Péclet noch nicht gelungen zu sein, den Einfluss dieser Wasserschichten ganz zu heben; denn nach neuern sofort zu besprechenden Versuchen von Neumann [1]) berechnet sich mit Zuhülfenahme der gleich anzugebenden Zahlen von Wiedemann und Franz die Wärmeleitungsfähigkeit des Bleies zu

$$k = 12{,}8.$$

Die übrigen Methoden zur Bestimmung von $k$ sind Anwendungen der in dem vorigen Paragraphen abgeleiteten Sätze über die Temperaturvertheilung in einer Stange, deren Querschnitt so klein ist, dass alle Punkte derselben gleiche Temperatur haben. Ingenhouss, Despretz, Wiedemann und Franz, sowie Forbes benutzten den stationären Temperaturzustand, Ångström und Neumann beobachteten den Gang der Temperatur in auf bestimmte Weise erwärmten Stäben. Die erstern drei Untersuchungen beschränkten sich darauf, die Leitungsfähigkeiten verschiedener Substanzen zu vergleichen, die letztern drei suchten dieselben, wie Péclet, nach absolutem Maasse zu bestimmen.

Bestimmt man die Temperaturen $t$, $t'$, $t''$ dreier äquidistanter Punkte, deren Abstand gleich $l$ ist, so ist, wie wir sahen, beim stationären Zustande

$$\frac{t + t''}{t'} = e^{a \,.\, l} + e^{-a \,.\, l},$$

worin

$$a = \sqrt{\frac{h \,.\, p}{k \,.\, q}}.$$

Setzen wir nun

$$\frac{t + t''}{t'} = 2r,$$

so wird

$$e^{2al} + 1 = 2r \,.\, e^{al},$$

und daraus

$$e^{a \,.\, l} = r + \sqrt{r^2 - 1} = 10^{\frac{a \,.\, l}{m}},$$

folglich in briggischen Logarithmen

$$a = \sqrt{\frac{hp}{kq}} = \frac{m}{l} \cdot \log \left\{ r + \sqrt{r^2 - 1} \right\},$$

und weiter

$$k = \frac{h\,p\,l^2}{q} \, \frac{1}{m^2 \log^2 \left\{ r + \sqrt{r^2 - 1} \right\}}.$$

1) *F. Neumann*, Annales de chim. et de phys. III. Sér. T. LXVI.

Für einen andern Stab hat man, wenn man in ebenfalls um $l$ von ander entfernten Punkten beobachtet,

$$k' = \frac{h' p' l^2}{q'} \frac{1}{m^2 \log^2 \left\{ r' + \sqrt{r'^2 - 1} \right\}}.$$

Ueberzieht man nun beide Stäbe mit derselben Substanz, etwa mit einer nen Schicht Firniss, oder indem man sie versilbert, so wird dadurch $= h'$, und wir erhalten

$$\frac{k}{k'} = \frac{q' . p}{q . p'} . \frac{\log^2 \left\{ r'^2 + \sqrt{r'^2 - 1} \right\}}{\log^2 \left\{ r^2 + \sqrt{r^2 - 1} \right\}}$$

das Verhältniss der Leitungsfähigkeiten der beiden Stäbe. Man sieht, wie e Methode sehr geeignet ist, die Leitungsfähigkeiten verschiedener Sub- nzen zu vergleichen.

Hat man Stäbe von solcher Länge, dass das eine Ende derselben keine ere als die Temperatur der Umgebung hat; so kann man das Verhältniss Leitungsfähigkeiten durch die einfache Beobachtung der Abstände von der ärmten Stelle, in welchen die Temperaturen der Stäbe dieselben sind, lten. Denn in dem Falle haben wir für 2 Stäbe

$$t = T . e^{-ax}$$
$$t = T . e^{-a'x'}$$
$$\log \frac{T}{t} = a . x . \log e, \log \frac{T}{t} = a'x' . \log e$$
$$\frac{a}{a'} = \frac{x'}{x}.$$

den auch hier wieder die Stäbe sämmtlich mit dem gleichen Ueberzug ehen, so ist $h = h'$, und gibt man überdies allen Stäben gleichen Quer- itt und Umfang, so ist $p = p'$ und $q = q'$, und man erhält

$$\frac{k'}{k} = \frac{x'^2}{x^2}.$$

Unter diesen Umständen verhalten sich also die innern Leitungsfähig- en zweier Substanzen wie die Quadrate der Abstände derjenigen Quer- itte von der erwärmten Stelle, welche gleiche Temperaturen haben.

Letztern Weg zur Vergleichung der Leitungsfähigkeiten schlug enhouss[1]) ein; er befestigte in die eine Wand eines parallelepipedischen tens eine Anzahl Stäbe verschiedener Metalle aber gleicher Dicke und rzog dieselben mit einer dünnen Wachsschicht. Der Kasten wurde mit endem Wasser gefüllt und dann beobachtet, wie weit auf den verschiedenen ben die Schmelzung des Wachses vorschritt. Der äusserste Abstand, bis welchem das Wachs geschmolzen war, gab die Abstände der Schmelz- peratur des Wachses auf den verschiedenen Stäben. Die Leitungsvermögen elben verhielten sich also wie die Quadrate dieser Abstände.

1) *Ingenhouss,* Journal de physique T. XXXIV. Gren's Journal der Physik. I.

Die Beobachtungsmethode von Despretz[1]) war derjenigen von Biot ganz gleich, er erwärmte nur den Stab direkt mit einer Argand'schen Lampe, und nahm die Stäbe nicht so lang, dass die Temperatur des Endes gleich derjenigen der Umgebung war. Alle Stangen waren gleich dick und hatten einen quadratischen Querschnitt. Sie waren, um der Grösse $h$ immer denselben Werth zu geben, sämmtlich mit demselben Firniss überzogen. Die Thermometer waren stets in Abständen von je 10 Cm. angebracht.

Folgende Tabelle enthält eine Anzahl von Despretz's Versuchen.

| Thermometer | Kupferstange | | Eisenstange | | Zinnstange | | Bleistange | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Temperatur-übers. über die der Luft | $2r$ | Temperatur-übers. über die der Luft | $2r$ | Temperatur-übers. über die der Luft | $2r$ | Temperatur-übers. über die der Luft | $2r$ |
| 1stes | 66°,36 C. | — | 62°,90 C. | — | 63°,41 C. | — | 65°,13 C. | — |
| 2tes | 46°,28 „ | 2,14 | 36°,69 „ | 2,34 | 35°,17 „ | 2,42 | 29°,42 „ | 2,72 |
| 3 „ | 32°,62 „ | 2,15 | 20°,52 „ | 2,34 | 21°,32 „ | 2,36 | 14°,93 „ | 2,64 |
| 4 „ | 24°,32 „ | 2,11 | 12°,32 „ | 2,33 | 15°,52 „ | — | 9°,99 „ | — |
| 5 „ | 18°,63 „ | 2,17 | 8°,19 „ | 2,31 | — | — | — | — |
| 6 „ | 16°,18 „ | — | 6°,61 „ | — | — | — | — | — |

Despretz setzte nun die Leitungsfähigkeit des Goldes gleich 1000, und berechnete darnach diejenige der andern Metalle nach den oben gegebenen Gleichungen wie folgt:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Gold . . | 1000,0 | Eisen . . | 374,3 | Marmor . . | 23,6 |
| Silber . . | 973,0 | Zink . . | 363,0 | Porzellan . | 12,2 |
| Platin . . | 981,0 | Zinn . . | 303,9 | Ziegel . . | 11,4 |
| Kupfer . | 898,2 | Blei . . | 179,6. | | |

Diese Zahlen bezeichnet man gewöhnlich als die relative Leitungsfähigkeit der Körper.

Gegen Despretz's Versuchsmethode lässt sich der Einwurf machen, dass die Temperaturvertheilung wegen der grossen Dicke der Stangen und wegen der angebrachten Höhlungen nicht den Voraussetzungen gemäss sei, dass verschiedene Punkte eines und desselben Querschnittes eine verschiedene Temperatur haben könnten.

Deshalb haben zuerst Langberg[2]) und später Wiedemann und Franz[3]) die Temperatur der Stäbe an den verschiedenen Punkten mit einer kleinen Thermosäule bestimmt. Der Apparat, den Wiedemann und Franz benutzten, und

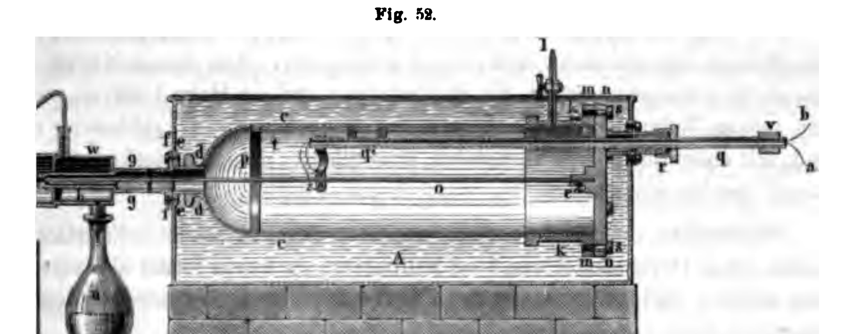
1) *Despretz*, Ann. de chim. et de phys. T. XIX u. XXXVI. Poggend. Ann. Bd. XII.

2) *Langberg*, Poggend. Ann. Bd. LXVI.

3) *Wiedemann* und *Franz*, Poggend. Ann. Bd. LXXXIX.

elchem einige kleine Fehlerquellen der Langberg'schen Anordnung ver-
en waren, ist Fig. 52 dargestellt. Die zu untersuchenden Stangen *o*

Fig. 52.



en horizontal in einer grossen Glasglocke *cc* befestigt, welche $0^m,5$ lang
$)^m,16$ im Diameter auf einen $0^m,16$ langen Cylinder von Kupferblech luft-
aufgekittet war. Der Kupfercylinder *k* wurde an seinem Ende mit einer
ngplatte *ss* verschlossen; in der Mitte derselben befand sich eine Hülse *e*,
lche das eine Ende der Stange eingesetzt wurde. Das andere Ende der
ge befand sich in dem Rohre *h*, welches sich bei *gg* erweiterte und luft-
in das in den Tubulus *dd* der Glocke eingekittete Rohr *ff* eingesetzt war.
Schraube *i* verschloss das andere Ende des Rohres *h* luftdicht.

Um die so in der Axe der Glasglocke ausgespannten Stangen zu er-
ıen, war auf das Rohr *h* ein 5 Cm. weiter, 8 Cm. langer Cylinder *w* von
ngblech aufgeschoben, durch welchen beständig Wasserdampf strömte,
m Kolben *u* entwickelt wurde. Um das Ende *i* des Rohres *h*, sowie den
rmungsapparat selbst vor Luftströmungen zu schützen, war ausserdem
en Cylinder *w* die mit Watte gefüllte Blechkappe *y* aufgesetzt und der
cylinder *w* ebenfalls mit Watte umwunden.

Das Thermoelement *z*, bestehend aus einem dünnen Eisen und Neusilber-
, war durch eine Stahlfeder an das hohle Messingrohr *qq'* befestigt.
s in Viertelzolle getheilte Rohr war mit der hölzernen Handhabe *v* in der
büchse *r* verschiebbar. Die Stopfbüchse *r* befand sich an dem Ende eines
cht in die Scheibe eingesetzten Messingrohres von 14 Cm. Länge und
n. Weite. Das Rohr *qq'* hatte ausserdem eine Führung an der Stange *tt*.
Thermoelement war an der Stahlfeder *z* auf zwei Elfenbeinaufsätzen
linig und so ausgespannt, dass, wenn die Feder gegen den Stab hin-
ht wurde, nur die Löthstelle der beiden feinen Drähte den zu unter-
ıden Stab berührte. Von den Enden des Thermometers gingen, wie es
ichnung zeigt, die Leitungsdrähte durch das Rohr *qq'*, traten bei *a* und *b*

hervor und wurden von da zu dem Galvanometer fortgeleitet. Damit die Drähte im Innern des Rohres $qq'$ fest lagen und sich nicht berührten, war dieses Rohr mit einem Kitte aus Schellack und Wachs angefüllt.

Dieser ganze Apparat lag in einem grossen Kasten $A$ von Zinkblech, der mit Wasser von constanter Temperatur gefüllt war. Aus diesem Kasten ragte nur der Erwärmungsapparat, die Stopfbüchse $r$ und ein Hahn $l$ hervor, welcher den innern Raum der Glasglocke mit der äussern Luft in Verbindung setzte und, mit einer Luftpumpe verbunden, ermöglichte, dass die Glocke luftleer gepumpt werden konnte.

Sämmtliche zu den Versuchen benutzten Stangen waren cylindrisch und hatten einen Durchmesser von 5—6 Millimeter; sie waren ferner alle versilbert und nachher mit einer Kratzbürste polirt, so dass das äussere Leitungsvermögen stets dasselbe war.

Nachdem nun eine Stange in den Apparat eingesetzt und durch längeres Heizen erwärmt war, wurde durch Umdrehung des Rohres $qq'$ um sich selbst das Thermoelement in Abständen von 52 zu 52 Millimeter gegen die Stange gedrückt. In 4—6 Sekunden hatte sich die Wärme der berührten Stelle der Stange der Löthstelle des Thermoelements mitgetheilt und der Magnet des Galvanometers eine constante Ablenkung erhalten. Indem man vorher das Thermoelement auf bestimmte Temperaturen erwärmt hatte und die Ablenkungen am Galvanometer, welche diesen Temperaturen entsprachen, beobachtet und in einer Tabelle zusammengestellt hatte, konnte man sofort die jeder Ablenkung entsprechende Temperatur erhalten.

Zwischen je zwei Anlegungen des Thermoelementes liess man ferner so viel Zeit verstreichen, bis das Thermoelement wieder die Temperatur der Umgebung angenommen hatte.

Wie man sieht, ist diese Versuchsmethode von den Vorwürfen der Despretz'schen frei, da die Stangen so dünn waren, dass es keinem Zweifel unterworfen sein konnte, dass die Temperaturen an allen Punkten eines Querschnittes dieselben seien, und da wegen der geringen Masse des Thermoelementes durch das Anlegen desselben keine Aenderung in dem Wärmezustand des Stabes eintreten konnte.

Die folgende Tabelle enthält eine Anzahl von Beobachtungen nach dieser Methode; die erste Columne gibt den Anlegepunkt des Thermoelements an der Stange; neben 0 steht in den Columnen, welche mit $t$ überschrieben sind, der Temperaturüberschuss des der Wärmequelle nächsten Punktes, an welchem das Thermoelement angelegt wurde, über die Temperatur der Umgebung. Die Zahlen 1, 2 .... bedeuten Abstände von $52^{mm}$, $2 \cdot 52^{mm}$ .... von diesem Punkte. Die Temperaturen sind in einem aus den Ablenkungen des Galvanometers sich ergebenden Maasse angeführt; die Zahlen sind sämmtlich Mittel aus mehreren fast identischen Beobachtungsreihen.

| Abstände | Silber | | Kupfer | | Gold | | Eisen | | Zinn | | Blei | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $l$ | $t$ | $2r$ | $t$ | $2r$ | $t$ | $2r$ | $t$ | $2r$ | $t$ | $2r$ | $t$ | $2r$ |
| 0 | 107,7 | | 93,5 | | 77,2 | | 211 | | 131,2 | | 186 | |
| 1 | 84,2 | 2,061 | 70,5 | 2,091 | 57,5 | 2,056 | 103 | 2,568 | 72,2 | 2,326 | 89 | 2,590 |
| 2 | 65,8 | 2,065 | 53,9 | 2,067 | 41,0 | 2,102 | 54 | 2,436 | 46,2 | 2,256 | 44,5 | 2,506 |
| 3 | 51,7 | 2,052 | 40,9 | 2,063 | 25,7 | 2,115 | 30 | 2,300 | 28,0 | 2,240 | 22,5 | 2,511 |
| 4 | 40,3 | 2,022 | 30,5 | 2,046 | 19,7 | 2,071 | 15 | 2,400 | 16,5 | 2,273 | 12,0 | 2,400 |
| 5 | 29,8 | 2,040 | 21,5 | 2,111 | 12,1 | 2,125 | 6 | — | 9,5 | 2,263 | 6,3 | — |
| 6 | 20,5 | 2,092 | 14,9 | 2,060 | 6,0 | — | — | — | 5,0 | — | — | — |
| 7 | 13,1 | | 9,2 | | — | | — | | — | | — | |
| Mittel | | 2,055 | | 2,073 | | 2,094 | | 2,426 | | 2,272 | | 2,502 |

Wiedemann und Franz berechneten nun aus den gefundenen Werthen von $2r$ die relativen Leitungsfähigkeiten, indem sie jene des Silbers gleich 100 setzten. Folgende Tabelle enthält die von ihnen für Stangen von 5$^{mm}$ Dicke beobachteten oder, wenn die benutzten Stangen eine andere Dicke hatten, für solche berechneten Werthe von $2r$, und die daraus sich ergebenden Werthe der relativen Leitungsfähigkeiten $L$.

| Metalle | $2r$ | $L$ |
|---|---|---|
| Silber . . . . | 2,0456 | 100 |
| Kupfer . . . . | 2,062 | 73,6 |
| Gold . . . . . | 2,086 | 53,2 |
| Messing . . . | 2,200 | 23,1 |
| Zinn . . . . . | 2,264 | 14,5 |
| Eisen . . . . . | 2,393 | 11,9 |
| Blei . . . . . | 2,445 | 8,5 |
| Platin . . . . | 2,597 | 8,4 |
| Neusilber . . . | 2,772 | 6,3 |
| Rose's Metall . | 3,434 | 2,8 |
| Wismuth . . . | 4,565 | 1,8 |

In sehr sinnreicher Weise benutzte Forbes[1]) die Beobachtung des stationären Temperaturzustandes zur Ableitung des absoluten Werthes der innern Wärmeleitungsfähigkeit, indem er mit dieser Beobachtung diejenige der Erkaltungsgeschwindigkeiten verband. Denken wir uns einen Stab an seinem einen Ende zur Temperatur $T$ erhitzt, so lang, dass sein anderes Ende die Temperatur $0^0$ behält, vorausgesetzt, dass die Umgebung diese Temperatur hat. Die Temperatur an irgend einer um $x$ vom Anfangspunkt erwärmten Stelle ist dann gegeben durch die Gleichung:

1) *Forbes*, Philos. Transactions of Edinburgh Royal Society vol. XXIII u. XXIV.

$$t = T \cdot e^{-a \cdot x},$$

wenn wir der Abkürzung wegen

$$a = \sqrt{\frac{hp}{kq}}$$

setzen. Aus der an mehreren Stellen des Stabes beobachteten Temperatur kann man in dieser Gleichung sowohl $T$ als $a$ berechnen. Bezeichnen wir nun die Temperaturdifferenz zwischen einem um $x$ vom Anfangspunkt entfernten und dem um $x + dx$ entfernten Querschnitt mit $-dt$, so ist nach §. 31 die durch den Querschnitt $x$ in der Zeiteinheit fliessende Wärmemenge

$$-k \cdot q \cdot \frac{dt}{dx},$$

worin wir den Quotienten $\frac{dt}{dx}$ aus der Gleichung für $t$ bestimmen können. Derselbe wird, in der schon mehrfach benutzten Methode abgeleitet,

$$\frac{dt}{dx} = -a\,T e^{-ax}.$$

Da die Temperatur des Stabes unserer Voraussetzung nach stationär ist, so strahlt das hinter diesem Querschnitte liegende Stück des Stabes alle diese Wärme an die Umgebung aus. Würde man deshalb die Menge $W$ der Wärme bestimmen können, welche der Stab vom Punkte $x$ an bis zu seinem Ende ausstrahlt, so würde aus der Gleichung

$$k \cdot q \cdot a\,T e^{-ax} = W$$

der Werth von $k$ sich direkt berechnen lassen.

Diese Wärmemenge $W$ würden wir nun aber bestimmen können, wenn wir die Erkaltungsgeschwindigkeiten an den verschiedenen Punkten des Stabes kennen würden. Denn bezeichnen wir die Erkaltungsgeschwindigkeit an irgend einer Stelle des Stabes mit $v$, so ist die von einem Stücke des Stabes, dessen Länge $dx$ ist, in der Zeiteinheit abgegebene Wärmemenge

$$\delta \cdot q \cdot dx \cdot c \cdot v,$$

worin $\delta$ die Dichtigkeit des Stabes, somit $\delta \cdot q \cdot dx$ das Gewicht des Stabstückes von der Länge $dx$, und $c$ die specifische Wärme des Stabes bedeutet. Denn da an einer bestimmten Stelle des Stabes die Temperatur constant ist, so ist für diese auch die Erkaltungsgeschwindigkeit $v$ constant. Der Werth von $v$ ändert sich von einem Punkte des Stabes zum andern, da, wie wir wissen, die Erkaltungsgeschwindigkeit von der Temperatur des warmen Körpers abhängig ist. Bildet man nun aber mit dem für jeden Punkt des Stabes geltenden Werth von $v$ obigen Ausdruck für die von den verschiedenen Stücken $dx$ abgegebenen Wärmemengen, so ist die Summe aller dieser Werthe von $x$ bis zum Ende des Stabes, also bis $l$ genommen, oder

$$\int_x^l q \cdot \delta \cdot c \cdot v\,dx = W$$

die von dem Stabe ausgestrahlte Wärmemenge W.

Um nun $v$ in seiner Abhängigkeit von $x$ zu bestimmen, setzte Forbes voraus, dass die Erkaltungsgeschwindigkeit an irgend einer Stelle des Stabes, deren Temperatur $t$ ist, dieselbe sei, wie wenn man den ganzen Stab auf die Temperatur $t$ erwärmt hätte. Es wurde deshalb zur Bestimmung von $v$ ein kürzerer Stab von genau demselben Material und genau derselben Oberflächenbeschaffenheit auf irgend eine höhere Temperatur $\vartheta$ erwärmt und dann unter denselben Umständen frei erkalten gelassen. Aus der Beobachtung der Temperaturen erhielt man dann, in ähnlicher Weise wie Dulong und Petit, die Temperatur des Stabes in ihrer Abhängigkeit von der Zeit, und aus dieser dann weiter die Erkaltungsgeschwindigkeiten für jede Temperatur $t$, also auch die Werthe von $v$ für die verschiedenen Punkte des zur Herstellung des stationären Temperaturzustandes benutzten Stabes.

Um nun mit Hülfe der so für die verschiedenen Punkte des Stabes bestimmten Werthe von $v$ den Werth von $W$, also den Werth der Summe

$$\int_x^l q \,.\, \delta \,.\, c \,.\, v \, dx,$$

wofür auch, da $q$, und wie Forbes annimmt, auch $c \,.\, \delta$ für jedes Glied der Summe denselben Werth hat, gesetzt werden kann

$$q \,.\, \delta \,.\, c \int_x^l v \, dx,$$

zu bekommen, wandte Forbes eine graphische Methode an, indem er die Werthe von $x$ als Abscissenaxe nahm und die Werthe von $v$ als Ordinaten auftrug. Die von diesen Ordinaten bedeckte Fläche, oder der von der Abscissenaxe, der im ersten Punkte $x$ errichteten Ordinate und der von den Endpunkten der Ordinaten bestimmten Curve umgrenzte Flächenraum ist dann gleich $\int_x^l v \, dx$. Bezeichnen wir die Grösse dieses direkt ausgemessenen Flächenraumes mit $F$, so ist

$$k\, q \,.\, a\, T\, e^{-ax} = q\, \delta\, c \,.\, F,$$

somit in lauter bekannten oder durch die Beobachtung gegebenen Grössen

$$k = \frac{\delta \,.\, c \,.\, F}{a\, T \,.\, e^{-ax}}$$

für die Leitungsfähigkeit der untersuchten Substanz ihrem absoluten Werthe nach.

Die Methode von Forbes gestattet gleichzeitig die Untersuchung der Frage, ob die Leitungsfähigkeit von der Temperatur der Körper abhängig ist oder nicht. Denn der Ausdruck

$$k \,.\, q \,.\, \frac{dt}{dx}$$

gibt uns unmittelbar die durch einen bestimmten Querschnitt des Stabes, der um $x$ von dem Anfangspunkte liegt, in der Zeiteinheit hindurchfliessende Wärme; da nun die Querschnitte des Stabes eine verschiedene Temperatur

haben, so müssen die für die verschiedenen Querschnitte abgeleiteten Werthe von $k$ verschieden sein, wenn $k$ mit der Temperatur sich ändert.

Forbes hat nach dieser Methode nur die Wärmeleitungsfähigkeit des Schmiedeeisens bestimmt; für mehrere Stäbe fast kohlefreien Eisens erhielt er die in folgender kleinen Tabelle zusammengestellten Werthe von $k$. Die denselben zu Grunde liegenden Einheiten sind etwas andere als die Péclet'schen, die Zahlen geben die Anzahl Wärmeeinheiten, welche in der Zeit einer Minute durch einen Querschnitt von 1 Quadratcentimeter hindurchgeht, vorausgesetzt, dass in einem um 1 Centimeter vom ersten entfernten Querschnitte des Stabes die Temperatur um 1° C. niedriger ist. Als Wärmeeinheit ist dabei jene Wärmemenge angenommen, welche 1 Gr. Wasser um 1° C. erwärmt.

| Temperatur | $k$ | Temperatur | $k$ |
|---|---|---|---|
| 0° | 12,42 | 150° | 8,68 |
| 25° | 11,48 | 175° | 8,39 |
| 50° | 10,63 | 200° | 8,14 |
| 75° | 9,94 | 225° | 7,90 |
| 100° | 9,40 | 250° | 7,67 |
| 125° | 8,98 | 275° | 7,44. |

Es ergibt sich somit aus diesen Zahlen, dass die Wärmeleitungsfähigkeit mit steigender Temperatur und zwar nicht unbeträchtlich kleiner wird, dass aber die Abnahme mit steigender Temperatur selbst abnimmt, als wenn sich dieselbe allmählich einer bestimmten Grenze näherte.

Gegen die Genauigkeit der Forbes'schen Zahlen, in sofern sie die Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit von der Temperatur darstellen, lässt sich jedoch ein Einwurf erheben; er setzt das Produkt $c \,.\, \delta$, aus specifischer Wärme und Dichtigkeit des Eisens constant. Wir werden zwar später sehen, dass, während $\delta$ mit steigender Temperatur nach dem Frühern kleiner wird, $c$ mit steigender Temperatur grösser wird. Die Zunahme von $c$ übersteigt indess die Abnahme von $\delta$ nicht unbeträchtlich, so dass $c \,.\, \delta$ mit der Temperatur wächst; in Folge dessen sind die Zahlen von Forbes für die höhern Temperaturen zu klein, oder die Abnahme der Wärmeleitungsfähigkeit ist in der That nicht so gross, als sie nach den Zahlen von Forbes zu sein scheint.

Die von Neumann[1]) benutzte Methode zur Bestimmung der innern Wärmeleitungsfähigkeit geht von der allgemeinen Gleichung der Wärmeleitung in einem Stabe aus, welche wir am Ende des vorigen Paragraphen entwickelten. Das eine Ende eines Stabes von quadratischem Querschnitt, dessen Seite $8^{mm}$ — $10^{mm}$ betrug, oder eine Stelle eines möglichst gleichmässig gearbeiteten kreisförmigen Ringes wurde durch eine untergesetzte Lampe erwärmt, bis in dem Stabe oder Ringe der stationäre Temperaturzustand eingetreten war; dann wurde die Lampe entfernt und der Stab erkalten gelassen. Es wurden dann nach Verlauf einer gewissen Zeit an zwei Punkten des Stabes, welche nicht

1) *F. Neumann,* Annales de chim. et de phys. III. Sér. T. LXVI.

weit von den Enden des Stabes entfernt waren, oder an zwei in verschiedenem Abstande von der erwärmten Stelle gelegenen diametral entgegengesetzten Punkten des Ringes, gleichzeitig die Temperaturen von 8 zu 8 Sekunden beobachtet. Man erkennt leicht, dass die Summe dieser beiden Temperaturen abhängen muss von der äussern Wärmeleitungsfähigkeit des Stabes, sie wird um so grösser sein, je kleiner diese, um so kleiner sein, je grösser diese ist; die Differenz der beiden Temperaturen dagegen hängt wesentlich von der innern Wärmeleitungsfähigkeit ab, sie wird um so kleiner sein, je grösser die innere Wärmeleitungsfähigkeit ist. Wenn man die allgemeine Gleichung der Wärmeleitung unter den hier angegebenen Bedingungen auflöst, so findet man in der That, dass das Verhältniss der auf einander folgenden Summen durch eine, jenes der auf einander folgenden Differenzen durch eine andere Constante gegeben werden, deren Combination sowohl die innere als die äussere Wärmeleitungsfähigkeit ihrem absoluten Werthe nach zu bestimmen gestattet. Eine weitere Andeutung des Ganges der Rechnung ist bei der nicht unbedeutenden Schwierigkeit derselben hier nicht möglich[1]).

Die von Neumann für einige Metalle erhaltenen Zahlen gibt folgende kleine Tabelle, die Einheit für die Werthe von $k$ ist dieselbe wie bei den Zahlen von Forbes. Ueber die Temperatur, für welche diese Zahlen gelten, macht Neumann keine Angabe.

| | $k$ |
|---|---|
| Kupfer | 66,47 |
| Messing | 18,12 |
| Zink | 18,42 |
| Neusilber | 6,56 |
| Eisen | 9,82 |

Auch für einige schlechtleitende Substanzen hat Neumann Versuche gemacht, indem er aus denselben Kugeln formte und in der angegebenen Weise

1) Nach einer mir von meinem Collegen Hattendorff mitgetheilten Notiz ist die Methode von Neumann streng richtig für Ringe, deren Querschnitt im Verhältniss zum Durchmesser des Ringes sehr klein ist, so dass man die Temperatur in allen Punkten eines und desselben Querschnittes als gleich annehmen kann. Für solche Ringe erhält man nämlich folgende beide, die innere und äussere Wärmeleitungsfähigkeit aus den beobachteten Temperaturen liefernde Gleichungen

$$-\frac{hp}{q} = \frac{\log(t_1 + t'_1) - \log(t_2 + t'_2)}{z_1 - z_2}$$

$$-\left(\frac{hp}{q} + \frac{4\pi^2}{a}\cdot k\right) = \frac{\log(t_1 - t'_1) - \log(t_2 - t'_2)}{z_1 - z_2}$$

worin $h$, $p$, $k$, $q$ dieselbe Bedeutung haben wie bisher, $a$ der Umfang der Ringaxe (entsprechend der Länge des Stabes) $t_1$ und $t_2$ die zu den Zeiten $z_1$ und $z_2$ an der einen Stelle, $t'_1$ und $t'_2$ die zu denselben Zeiten an der andern Stelle des Ringes beobachteten Temperaturen sind.

Für Stäbe scheint es ausser den Beobachtungen an den Enden noch der gleichzeitigen Beobachtung der Temperatur in der Mitte des Stabes zu bedürfen.

die Temperaturen im Mittelpunkte und an der Oberfläche beobachtete. Da für diese Substanzen die Werthe von $c$ nicht sämmtlich bekannt sind, gibt Neumann nur die Quotienten $\frac{k}{c\,.\,\delta}$. Dieselben sind

| | | |
|---|---|---|
| Steinkohle | 0,0697 | $k = 0{,}0178$ |
| Geschmolzener Schwefel | 0,0855 | |
| Eis | 0,6871 | $k = 0{,}3436$ |
| Sandstein | 0,8144 | |
| Granit | 0,6566 | |

Auch Ångström [1]) geht bei seinen Versuchen, wie Neumann von der allgemeinen Gleichung der Wärmeleitung aus, indem er den Stab periodischen Wärmeänderungen aussetzt. Ein Stab von solcher Länge, dass sein eines Ende immer die Temperatur der Umgebung beibehält, wird an seinem einen Ende eine gewisse Zeit hindurch durch eine gegebene Wärmequelle erhitzt, und darauf ebenso lange durch Ueberfliessenlassen von kaltem Wasser abgekühlt. Diese periodische Aenderung pflanzt sich dann in dem Stabe fort, und das Gesetz der Fortpflanzung lässt sich aus jener allgemeinen Wärmeleitungsgleichung ableiten. Beobachtet man dann in bestimmten Zeitintervallen, etwa von Minute zu Minute, an zwei gegebenen Stellen des Stabes die Temperaturen, so lässt sich aus diesen Beobachtungen mit Hülfe jenes Gesetzes der Werth von $k$ bestimmen.

Ångström hat in dieser Weise zunächst das Leitungsvermögen für Kupfer und Eisen bei einer Temperatur von 50° bestimmt. Er findet für dieselben in den schon vorhin angegebenen Einheiten

| | |
|---|---|
| Kupfer . . . . . | 54,62 |
| Eisen . . . . . . | 9,77 |

von denen die letztere gut, die erstere weniger gut zu den Beobachtungen von Neumann passt. Auch Ångström findet dann, dass die Wärmeleitungsfähigkeit mit steigender Temperatur nicht unbeträchtlich abnimmt und zwar findet er für Kupfer

$$\frac{k}{c\,.\,\delta} = 69{,}77\,(1 - 0{,}001519\,.\,t),$$

woraus aus den bekannten Werthen der Dichtigkeit und der specifischen Wärme $\delta = 8{,}878$, $c = 0{,}0951$ für 0° folgt

$$k = 58{,}94,$$

eine Zahl, die immer noch beträchtlich kleiner ist als die von Neumann gefundene.

Für Eisen findet er

$$\frac{k}{c\,\delta} = 13{,}458\,(1 - 0{,}002874\,.\,t),$$

1) *Ångström*, Poggend. Ann. Bd. CXIV, CXVIII, CXXIII. Man sehe auch eine Abhandlung von *W. Dumas*, Poggend. Ann. Bd. CXXIX. p. 272.

woraus für $0^0$ sich ergibt mit den Werthen $\delta = 7{,}799$, $c = 0{,}11379$

$$k = 11{,}927,$$

ein Werth, der nach Forbes etwa der Temperatur $20^0$ entsprechen würde.

Die Kenntniss der Wärmeleitungsfähigkeiten nach ihrem absoluten Werthe für einen einzigen Körper genügt, um aus derselben mit Hülfe der Werthe für die relativen Wärmeleitungsfähigkeiten der verschiedenen Körper für die letztern auch die absoluten Werthe für $k$ zu erhalten. Gehen wir so von der Neumann'schen Zahl für Kupfer aus, so erhalten wir aus den Zahlen von Wiedemann und Franz die absoluten Werthe für $k$ durch Multiplication mit 0,9031. Dieselben werden dann

| Metalle | $L$ | $k$ |
|---|---|---|
| Silber. . . . . | 100 | 90,31 |
| Kupfer . . . . | 73,6 | 66,47 |
| Gold . . . . . | 53,2 | 48,04 |
| Messing. . . . | 23,1 | 20,94 |
| Zink [1]) . . . . | 19,0 | 17,15 |
| Zinn . . . . . | 14,5 | 13,69 |
| Eisen . . . . . | 11,9 | 10,74 |
| Blei. . . . . . | 8,5 | 7,67 |
| Platin. . . . . | 8,4 | 7,58 |
| Neusilber. . . | 6,3 | 5,69 |
| Rose's Metall. | 2,8 | 2,53 |
| Wismuth . . . | 1,8 | 1,62 |
| Quecksilber. . | — | 1,06 |

Die Zahl für das flüssige Quecksilber ist nach den Versuchen von Ångström [2]) hinzugefügt, der dieselbe nach der vorhin angegebenen Methode bestimmte, indem er ein mit Quecksilber gefülltes Rohr an seinem obern Ende abwechselnd erwärmte und abkühlte. Es zeigte sich dabei, dass die Gesetze der Wärmeleitung in festen Körpern auch für Quecksilber gültig sind.

## §. 33.

**Leitungsfähigkeit der Krystalle und Hölzer.** Bei den bisher betrachteten homogenen und isotropen Körpern ist die Wärmeleitungsfähigkeit nach allen Richtungen dieselbe; wird eine Platte von ihrem Mittelpunkte aus erwärmt, so liegen die isothermen Punkte, das heisst jene, welche gleichzeitig eine und dieselbe Temperaturerhöhung zeigen, auf einer Kreislinie; wird ein Körper von einem Punkte im Innern aus erwärmt, so liegen die isothermen

1) *Wiedemann,* Poggend. Ann. Bd. XCV. p. 338
2) *Ångström,* Poggend. Ann. Bd. CXXIII.

Punkte auf einer Kugel. Anders verhält es sich jedoch nach den Versuchen von Sénarmont mit den Krystallen. Bei diesen ist im allgemeinen die Wärmeleitungsfähigkeit nach verschiedenen Richtungen verschieden.

Um die Wärmeleitungsfähigkeit der Krystalle zu untersuchen, schnitt Sénarmont[1]) aus den verschiedenen Krystallen dünne meist kreisförmige Platten von überall genau gleicher Dicke. Die Schnitte würden bei verschiedenen Individuen desselben Krystalls den verschiedenen Hauptrichtungen parallel geführt, also der Hauptaxe und den Nebenaxen, oder bei den Krystallen ohne Hauptaxe den verschiedenen krystallographischen Axen parallel. Die Platten wurden in ihrer Mitte durchbohrt, und durch die Durchbohrung ein schwach konisches Silberrohr geführt, so dass die Platte auf demselben fest aufsass. Das Silberrohr war an einer Stelle scharf umgebogen, so dass, wenn das die Platte tragende Stück vertical stand, der andere Theil horizontal war. Der horizontale Theil des Rohres wurde dann durch eine Lampe erhitzt, und durch einen mit dem Ende des verticalen Theiles verbundenen Aspirator die erhitzte Luft durch das Rohr hindurchgesaugt. Die Platte wurde nun durch das erhitzte Rohr von der Mitte aus erwärmt. Um die Verbreitung der Wärme in der Platte zu erkennen, war dieselbe mit einer dünnen gleichmässigen Schicht von weissem Wachs überzogen, das Schmelzen des Wachses gab graphisch den Gang der Wärme an und zeichnete in jedem Augenblick eine isotherme Curve auf die Platte. Das Wachs bildet nämlich an der Grenze der Schmelzung einen kleinen Wall, welcher auch nach der Abkühlung bestehen bleibt, und dann die Entfernungen von dem Mittelpunkte, bis zu denen nach den verschiedenen Richtungen die gleichen Erwärmungen vorgedrungen sind, mit ziemlicher Genauigkeit zu messen gestattet.

Derartige Versuche mit Glasplatten und solchen von Krystallen des regulären Systems zeigten nun, wie zu erwarten war, als isotherme Curven stets um den Erwämungspunkt gelegte Kreise. Daraus folgt, dass für Krystalle des regulären Systems die isothermen Flächen Kugelschalen sind.

Bei Krystallen der andern Systeme war das im allgemeinen nicht mehr der Fall. Wurden bei Krystallen des quadratischen oder hexagonalen Systems Platten senkrecht zur krystallographischen Hauptaxe geschnitten, so waren die isothermen Curven zwar noch Kreise, sobald aber die Platten durch gegen die Axe geneigte Schnitte erhalten waren, wurden die Curven Ellipsen, deren Ellipticität um so deutlicher hervortrat, je näher die Platten der Axe parallel geschnitten waren. Bei Platten der letzten Art war der Unterschied der Durchmesser am grössten, so dass die Hauptaxe entweder die grösste oder die kleinste Leitungsfähigkeit unter allen Richtungen im Krystalle hat; das andere Extrem der Leitungsfähigkeit ist zur Hauptaxe senkrecht. Beim Kalkspath und Quarz ist z. B. die Leitungsfähigkeit parallel der Axe am grössten. Das

1) *De Sénarmont*, Ann. de chim. et de phys. III. Série. T. XXI p. XXII. Poggend. Ann. Bd. LXXIV u. LXXV.

Verhältniss der grossen und kleinen Axe der Ellipse in parallel der Axe geschnittenen Platten ist beim Kalkspath 1,118, beim Quarz 1,31.

Die isotherme Fläche ist daher bei diesen Systemen ein um die Hauptaxe gelegtes verlängertes oder abgeplattetes Rotationsellipsoid.

In den Krystallen der drei übrigen Systeme ist die isotherme Fläche ein dreiaxiges Ellipsoid, und zwar in denen des rhombischen Systemes, welchen ein dreiaxiges, rechtwinkliges Axenkreuz mit drei ungleichen Axen zum Grunde liegt, ein Ellipsoid, dessen Axen mit denen der Krystalle zusammenfallen.

Bei dem klinorhombischen Systeme, welchem ein Axenkreuz zu Grunde liegt, in welchem eine Axe auf der Ebene der beiden andern senkrecht steht, die beiden andern Axen aber gegen einander geneigt sind, ist die isotherme Fläche ein dreiaxiges Ellipsoid, dessen eine Axe mit der Axe der Symmetrie, jener, welche auf der Ebene der beiden andern senkrecht steht, zusammenfällt. Die Lage der beiden andern in der Ebene der Symmetrie liegenden Axen lässt sich nicht allgemein bestimmen.

In dem klinorhomboidischen Systeme schliesslich lässt sich für keine Axe des isothermischen Ellipsoides allgemein die Lage bestimmen.

Vergleichen wir diese Sätze mit denjenigen, welche wir über die Lage der optischen Elasticitätsaxen angeführt haben [1]), so wird man die Uebereinstimmung nicht verkennen; die Axen der isothermischen Ellipsoide fallen in den einaxigen Krystallen und denen des rhombischen Systemes mit denen der optischen Elasticitätsaxen zusammen.

Eine ähnliche Verschiedenheit in der Leitungsfähigkeit der Hölzer parallel oder senkrecht zu den Fasern haben De la Rive und Decandolle [2]) und später Knoblauch [3]) nach der Methode von Sénarmont nachgewiesen. Die Hölzer leiten stets parallel den Fasern die Wärme am besten, senkrecht zu denselben am schlechtesten. Der Unterschied ist oft sehr bedeutend, bei den verschiedenen Holzarten aber sehr verschieden. Knoblauch gruppirt die Holzarten in vier Gruppen. Bei der ersten Gruppe, derjenigen der härtesten Hölzer, z. B. Buchsbaum, Pockholz, ist das Axenverhältniss der Wärmeleitungsellipse in einer den Fasern parallel geschnittenen Platte 1,25 zu 1, in der zweiten Gruppe, Weissdorn, Nussbaum, Buche, 1,45 zu 1; in der dritten Gruppe, Aprikose, Fernambuk ist es 1,60 zu 1, und in der vierten Gruppe schliesslich, dem am wenigsten dichten Holze, Weide, Pappel, Linde, Birke, Fichte, ist es 1,80 zu 1.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass Sénarmont [4]) ähnliche Differenzen in der Leitungsfähigkeit bei comprimirten Glasplatten beobachtet hat; in der Richtung der Compression war die Leitungsfähigkeit am kleinsten.

1) Man sehe im 2. Theil §. 87, p. 542.

2) *De la Rive* und *Decandolle,* Bibliothèque universelle de la Génève T. XXXIX. Poggend. Ann. Bd. XIV.

3) *Knoblauch,* Poggend. Ann. Bd. CV.

4) *De Sénarmont,* Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXIII.

## §. 34.

**Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten.** Die Wärmeleitungsfähigkeit der Flüssigkeiten ist mit Ausnahme derjenigen des Quecksilbers äusserst klein, wie man sich leicht überzeugt, wenn man es versucht, eine Flüssigkeitssäule von oben zu erwärmen. Bringt man z. B. in ein dünnes Glasröhrchen ein Stück Eis, und füllt dasselbe dann mit Wasser von $0^0$, so kann man in dem obern Theile der Röhre das Wasser zum Sieden bringen, ohne dass das Eis merklich schmilzt.

Man muss daher Flüssigkeiten stets von unten her erwärmen; die Erwärmung geschieht dann durch Strömungen im Innern der Flüssigkeit; die wärmere Flüssigkeit dehnt sich aus, wird dadurch leichter und steigt in der kältern empor, während letztere niedersinkt. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man in einem Glaskolben über freier Flamme Wasser zum Sieden bringt, in welchem Sägespähne suspendirt sind. Man sieht dann die Sägespähne, welche der Strom des Wassers mitnimmt, an den Wänden des Kolbens aufsteigen und in der Mitte niedersinken, da durch den von der Flamme aufsteigenden heissen Luftstrom das Wasser an den Wänden wärmer ist als in der Mitte. Es tritt somit eine Mischung der warmen und kalten Flüssigkeit ein, welche die Erwärmung durch die ganze Masse derselben bewirkt.

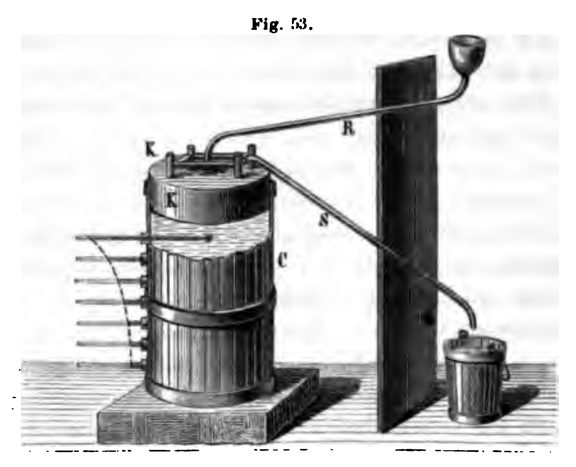
Rumford[1]) glaubte daher, dass die Flüssigkeiten die Wärme überhaupt nur durch eine derartige Strömung zu leiten im Stande seien, und erklärte Beobachtungen, welche das Gegentheil zeigten, dadurch, dass die Wärme in tiefern Theilen eines von oben erwärmten Flüssigkeitsgefässes durch die Wände dorthin geleitet sei. Er gründete seine Annahme auf folgenden Versuch. In zwei Glascylindern wurde eine Wasserschicht zum Frieren gebracht und darauf in den einen 1 Kilogramm siedendes, in den andern 1 Kilogr. Wasser von $0^0$ gegossen. Die untersten Schichten dieses Wassers nahmen in beiden Cylindern bald die Temperatur $4^0$ an und bildeten so eine Decke über dem Eise. Nach hinreichend langer Zeit wurde dann das Wasser aus beiden Cylindern abgegossen und das zurückbleibende Eis gewogen. In beiden Cylindern war die gleiche Menge Eis geschmolzen, woraus folgen würde, dass die sofort gebildete Wasserschicht von $4^0$ durchaus keine Wärme von dem heissen Wasser durchgelassen hätte. Andere indess, wie Murray, Thomson und Parrot[2]) schlossen aus ihren Versuchen, dass die Flüssigkeiten dennoch wie die festen Körper die Wärme zu leiten im Stande seien.

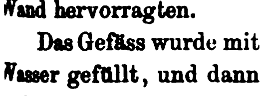
Die ausführlichsten und sorgfältigst angestellten Versuche von Despretz[3]) haben es dann später unzweifelhaft festgestellt, dass die Flüssigkeiten wie die

1) Man sehe Gehler's physik. Wörterb. II. Aufl. Bd. X. 1. Artikel Wärme, Leitung.
2) Gehler's physik. Wörterb. II. Aufl. Bd. X. 1. Art. Wärme.
3) *Despretz*, Ann. de chim. et de phys. T. LXXXI. Poggend. Ann. Bd. XLVI.

Metalle die Wärme fortzuleiten im Stande sind. Ja es geht sogar aus diesen Versuchen hervor, dass das Gesetz der Temperaturvertheilung in Flüssigkeiten mit demjenigen in festen Körpern übereinstimmt. Despretz wandte einen Cylinder von Holz $C$ Fig. 53 an, dessen Durchmesser $0^m,4$ betrug. Die Wand desselben war in einer Linie von oben nach unten von einer Anzahl Löcher durchbohrt, deren Abstand von einander 4,5 Cm. betrug. In diese wurden Thermometer wasserdicht eingesetzt, so dass die Gefässe derselben in der Axe des Cylinders senkrecht unter einander sich befanden und die Stiele aus der Wand hervorragten.

Fig. 53.



Das Gefäss wurde mit Wasser gefüllt, und dann in dasselbe ein Kupferkessel $K$ so eingesetzt, dass dessen Boden die Oberfläche des Wassers berührte. Der Kessel $K$ wurde von 5 zu 5 Minuten durch das Rohr $R$ mit Wasser gefüllt, während jedesmal das erkaltete Wasser durch das Rohr $S$ fortgenommen wurde.

Der stationäre Temperaturzustand der ganzen Wassersäule trat nach 36stündigem Erwärmen ein, und vergleichende Beobachtungen an Thermometern, deren Gefässe nur ungefähr $5^{mm}$ von der Wand entfernt waren, zeigten, dass die Temperatur in dem ganzen Querschnitte des Cylinders fast genau dieselbe war. Nachdem der stationäre Temperaturzustand lange Zeit erhalten war, zeigten die Thermometer von oben nach unten folgende Ueberschüsse $t$ über die Temperatur der Luft, welche gleich $13^0,25$ war.

| Nr. des Thermometers. | $t$ | $\frac{t_n}{t_{n+1}}$ |
|---|---|---|
| 1 | 29,21 | 1,42 |
| 2 | 20,57 | 1,39 |
| 3 | 14,78 | 1,43 |
| 4 | 10,35 | 1,43 |
| 5 | 7,22 | 1,44 |
| 6 | 5,03. | |

Die tiefern Thermometer zeigten keine merkliche Temperaturerhöhung mehr. In der Despretz'schen Reihe der relativen Leitungsfähigkeiten, Kupfer gleich 1000 gesetzt, würde darnach das Wasser die Zahl 9 erhalten. Die Leitungsfähigkeiten anderer Flüssigkeiten sind noch nicht untersucht.

## §. 35.

**Leitungsfähigkeit der Gase.** Von den Gasen nahm man lange Zeit a dass auch sie die Wärme nur leiten in Folge der Strömungen, welche in ihn durch die beim Erwärmen eintretende Ausdehnung entstehen. Unterschied welche sich in der Geschwindigkeit der Erwärmung verschiedener Gase, od in der Erkaltung der Körper in verschiedenen Gasen zeigen, erklärte m dann aus der verschiedenen Beweglichkeit der Gase, welche auch aus ande Erscheinungen sich ergibt. Eine eigentliche Leitung der Gase glaubte m nicht, oder doch nur in verschwindend kleinem Maasse annehmen zu müsse besonders da die tägliche Erfahrung zeigt, dass Gashüllen, wenn die Bewe lichkeit der Gase aufgehoben ist, einen Körper am besten vor dem Erkalte schützen. Auf dieser Erfahrung beruht das Einhüllen von Körpern, welc vor dem Erkalten geschützt werden sollen, mit einer Schicht von Watte, g kämmter Wolle oder Daunen.

Magnus machte indess vor kurzem darauf aufmerksam[1]), dass die A nahme einer verschieden leichten Beweglichkeit der Gase doch nicht ausreich um die verschiedene Erkaltungsgeschwindigkeit in den verschiedenen Gase zu erklären, da gerade im Wasserstoffgas die Erkaltung am raschesten erfolg und in diesem die Strömungen in Folge von Temperaturänderungen jedenfall am kleinsten sein müssten. Denn da der Ausdehnungscoefficient des Wasse stoffgases kleiner ist als derjenige der übrigen Gase, so sind die Dichtigkeit änderungen in Folge von Temperaturänderungen dort ebenfalls kleiner als i andern Gasen, die Strömungen müssen daher schwächer sein. Die rascher Erkaltung im Wasserstoffgas kann daher nur darin seinen Grund haben, das dieses Gas die Wärme besser leitet als die andern Gase.

Dieses, und somit, dass die Gase überhaupt die Wärme zu leiten in Stande seien, hat dann auch Magnus durch ausgedehnte Versuche auf da überzeugendste dargethan. Zunächst füllte er mit verschiedenen Gasen ein Röhre von dünnwandigem Glase 2 Cm. weit und 10 Cm. lang, welche unte zugeschmolzen und oben mit einem Korke luftdicht geschlossen war, durc welchen ein Thermometer in die Röhre eingeführt war, so, dass das Gefäss i der Mitte derselben sich befand. Diese Röhre wurde dann in einen geräumige ganz mit siedend heissen Dämpfen gefüllten Ballon eingesetzt, und die Zei beobachtet, welche erforderlich war, damit das Thermometer von 20° bis 80° und von 20° bis 90° C. stieg. Es waren erforderlich, um das Thermometer zu erwärmen:

| In | von 20°—80° | von 20°—90° |
|---|---|---|
| atmosphärischer Luft | 3,5 Minuten | 5,25 Minuten |
| Wasserstoff | 1,0 „ | 1,4 „ |
| Kohlensäure | 4,25 „ | 6,35 „ |
| Ammoniak | 3,5 „ | 5,35 „ |

1) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. CXII.

Da nun bei diesem Versuche die Röhre von allen Seiten gleich, oder doch st gleich stark erwärmt wurde, so konnten merkliche Strömungen in derlben nicht entstehen; die Verschiedenheiten in der zur gleichen Erwärmung s Thermometers erforderlichen Zeit sprechen daher entschieden für eine erschiedenheit in der Leitungsfähigkeit der Gase.

In andern Versuchen erwärmte Magnus dann die Gase von oben, und rglich, um sich vollständig zu überzeugen, ob die Gase im Stande seien die ärme zu leiten, die Temperaturen, bis zu welchen ein Thermometer stieg, enn es in einer gewissen Tiefe unter der Wärmequelle aufgestellt war, in nem Raume, welcher zunächst mit verschiedenen Gasen gefüllt war, und elcher dann ausgepumpt wurde. Wenn nämlich die Gase die Wärme zu leiten rmögen, so muss das Thermometer in dem leeren Raume, in welchem die itende Substanz fehlt, niedriger stehen als in dem mit Gas gefüllten Raume. eht es in letzterem höher, so ist die Leitungsfähigkeit der Gase strenge wiesen. Denn im leeren Raume wird das Thermometer durch Strahlung wärmt; leiten die Gase nicht, so muss im gaserfüllten Raume, da die Gase cht vollkommen diatherman sind, das Thermometer tiefer stehen. Daraus er, dass das Thermometer tiefer steht mit Gas erfüllten Räumen, würde gekehrt noch nicht folgen, dass die se die Wärme nicht leiten können, nn das könnte noch darin seinen und haben, dass die Absorption der ärme in den Gasen den Einfluss der itung überwiegt.

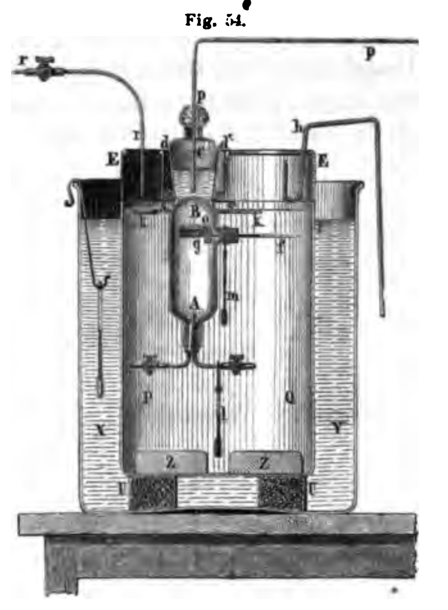


Fig. 54.

Den von Magnus zu seinen Verchen angewandten Apparat zeigt g. 54. Auf ein Gefäss $AB$ aus sehr nnem Glase 5,6 Cm. weit, 16 Cm. ch, ist ein zweites Gefäss $C$ von demben Durchmesser und 10 Cm. hoch fgeschmolzen. $AB$ ist seitlich mit em Tubulus versehen, in dem ein ermometer $fg$ luftdicht so eingesetzt , dass sein Gefäss in der Axe von 3 und 3,5 Cm. unter dem Boden von $C$ gt, die horizontale Skala aber ausserhalb $AB$ sich befindet. Das untere de von $AB$ ist mit einem Korke luftdicht verschlossen, durch welchen zwei Hähnen versehene Röhren in $AB$ hineinreichen, welche dazu dienen $AB$ zupumpen oder mit verschiedenen Gasen zu füllen. In $C$ wurde kochendes sser gegossen, und dann sofort durch das Rohr $pp$ Dampf eingeleitet, cher in einem entfernten Kolben durch siedendes Wasser erzeugt wurde, lass das Wasser in $C$ im Kochen erhalten wurde.

Dieser Apparat befand sich in einem weiten Glascylinder $PQ$, we durch einen Blechdeckel $EE$ mit einem 7,5 Cm. hohen Rande bedeckt Durch den Deckel ging die cylindrische Oeffnung $dd\ ss$; in dieser wa Gefäss $C$ mittels eines aus zwei Theilen bestehenden Korkes, der den u Theil umgab, eingesetzt, und durch die beiden Schieber $ss$ am Herab verhindert; dadurch war der ganze Apparat befestigt. Der Deckel wurd Wasser von 15°, welches durch $r$ zufloss, stets gefüllt erhalten, das erw Wasser floss durch $h$ ab. Der Cylinder $PQ$ wurde schliesslich in einen grössern Cylinder $XY$ auf zwei Korkfüssen $UU$ eingesetzt, und der Zwis raum zwischen beiden Cylindern ebenfalls mit Wasser von 15° angefüllt. dem Auftrieb, den dann der Cylinder $PQ$ erfuhr, das Gleichgewicht zu h wurden in denselben zwei Bleigewichte $ZZ$ hineingelegt.

Das Thermometer $fg$ wurde gegen die unmittelbare Strahlung von C einen Schirm $o$, entweder von Kork oder zwei Kupferbleche, welche 1mm stand hatten, geschützt. Je nach der Gasart, welche $AB$ enthielt, erreicht Thermometer $fg$ nach 20 bis 40 Minuten seinen höchsten Stand, den es unverändert beibehielt. Dann empfing es von oben ebenso viel Wärme durch Leitung, theils weil der Schirm $o$ sich allmählich durch Strahlun wärmte und gegen das Thermometer dann Wärme strahlte, als es geg Umgebung, welche stets 15° hatte, verlor. Wir lassen hier zunächst einig von Magnus gefundenen Zahlen folgen. Das Thermometer zeigte im Maxi als das Gefäss $AB$ gefüllt war mit

| Name des Gases | Druck desselb. | Temperatur 15° + |
|---|---|---|
| Atmosph. Luft | 759,4mm | 9°,6 C. |
| " | 373,0 | 10°,0 " |
| " | 194,7 | 11°,0 " |
| " | 11,6 | 11°,7 " |
| Sauerstoff | 771,2 | 9°,6 " |
| " | 10,0 | 11°,6 " |
| Wasserstoff | 760,0 | 13°,0 " |
| " | 517,7 | 12°,5 " |
| " | 195,4 | 12°,1 " |
| " | 11,7 | 11°,8 " |
| " | 9,6 | 11°,6 " |
| Kohlensäure | 765,3 | 8°,2 " |
| " | 16,4 | 11°,3 " |
| Stickoxydul | 760,0 | 8°,8 " |
| " | 12,0 | 11°,5 " |
| Ammoniak | 770,3 | 8°,1 " |
| " | 15,4 | 11°,0 " |

Die Temperaturen stimmen zwar bei den grössten Verdünnung diesen Gasen nicht vollständig überein, weil die geringe Gasmenge

Zweifel noch Einfluss hatte. Indess wird man ohne merklichen Fehler die höchste der beobachteten Temperaturen 11,7 + 15° als jene annehmen dürfen, welche das Thermometer im leeren Raume gehabt haben würde. Setzt man diese gleich 100, und vergleicht damit die Temperaturen, welche es in den Gasen unter dem Drucke einer Atmosphäre annahm, so erhält man nach Magnus folgende Reihe:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Leerer Raum | 100 | Oelbildendes Gas | 76,9 |
| Wasserstoff | 111,1 | Stickoxydul | 75,2 |
| Atm. Luft | 82,0 | Cyan | 75,2 |
| Sauerstoff | 82,0 | Kohlensäure | 70,0 |
| Kohlenoxydgas | 81,2 | Ammoniak | 69,2 |
| Grubengas | 80,3 | Schweflige Säure | 66,6. |

Das mit dem Wasserstoff erhaltene Resultat ist ganz unzweideutig, es beweist, dass dieses Gas die Wärme leitet wie die festen Körper. Denn die Temperatur, welche das Thermometer schliesslich in demselben annimmt, ist höher als in dem leeren Raum, und um so höher, je höher die Dichtigkeit des Gases ist.

Das ist jedoch nur für Wasserstoff der Fall, für keines der andern Gase, bei diesen ist die Temperatur um so niedriger, je dichter das Gas ist. Es würde jedoch voreilig sein, daraus schliessen zu wollen, dass diese die Wärme überhaupt nicht zu leiten im Stande sind. Denn abgesehen davon, dass es äusserst unwahrscheinlich ist, dass eine solche qualitative Verschiedenheit zwischen dem Wasserstoff und den übrigen Gasen existirt, lässt sich, wie erwähnt, diese Thatsache sehr gut mit der Wärmeleitung der Gase vereinigen. Die Erwärmung des Thermometers rührt her von jener Wärme, welche das Gas demselben zuleitet, und von der Wärme, welche der durch Strahlung erwärmte Schirm gegen dasselbe aussendet, und von der Strahlung einiger Theile der Wände. Die Strahlung ist jedenfalls im leeren Raume am grössten. Wenn nun die Gase von den Strahlen, welche sie durchdringen, mehr absorbiren, als die Wärme beträgt, welche sie leiten, so muss in den Gasen das Thermometer niedriger stehen als im leeren Raume.

Magnus hat aber auch dafür, dass die übrigen Gase leiten, einen experimentellen Beweis beigebracht. Würden die Gase absolut nicht leiten, so würden sie, nach ihrer Diathermanität geordnet, nicht nur in derselben Reihe sich folgen müssen, sondern die Zahlen für die durchgelassene Wärmemenge müssten, jene, welche der leere Raum durchlässt, gleich 100 gesetzt, nahezu dieselben sein.

Magnus schloss daher an die eben erwähnten Versuche die früher besprochene Untersuchung über die Diathermanität der Gase [1]), deren Resultate in folgender Tabelle mit den eben berechneten Zahlen der Temperaturen des Thermometers mit Korkschirm zusammengestellt sind.

1) Man sehe §. 21.

| Namen der Gase | Temperatur des Thermometers | Durchgelassene Strahlen von kochend. Wasser |
|---|---|---|
| Leerer Raum | 100 | 100 |
| Wasserstoff | 111,1 | 85,79 |
| Atm. Luft | 82,0 | 88,88 |
| Sauerstoff | 82,0 | 88,88 |
| Kohlenoxydgas | 81,2 | 79,00 |
| Grubengas | 80,3 | 72,21 |
| Oelbildendes Gas | 76,9 | 46,29 |
| Stickoxydul | 75,2 | 74,06 |
| Cyan | 75,2 | 72,21 |
| Kohlensäure | 70,0 | 80,23 |
| Ammoniak | 69,2 | 38,88. |

Wie man sieht, ordnen sich die Zahlen der letzten Columne in einer ganz anderen Reihe, und der Unterschied in der Diathermanität ist viel bedeutender als derjenige in der Temperatur der Thermometer. Besonders auffallend ist die geringe Diathermanität des Ammoniak und des ölbildenden Gases, woraus man schliessen kann, dass diese Gase nach dem Wasserstoff die Wärme am besten leiten.

Eine Bestimmung der relativen Leitungsfähigkeit der Gase oder die Ordnung der Gase nach derselben ist aber wegen der Störung, welche die Strahlung durch die Gefässwände erführt, und wegen der Strahlung der Gefässwände selbst, welche in der Nähe des Erhitzungsgefässes je nach der Leitung, welche die Wärme in den Gasen erhält, verschieden ist, nicht möglich und von Magnus deshalb auch nicht versucht.

## §. 36.

**Correction der Thermometer für den herausragenden Faden.** Bei der Bestimmung der Temperatur mit einem gewöhnlichen Quecksilberthermometer wird, wie wir §. 3 sahen, vorausgesetzt, dass das ganze im Thermometer enthaltene Quecksilber oder das Thermometer bis zu dem abgelesenen Theilstriche der Skala auf jene Temperatur erwärmt sei, welche bestimmt werden soll. Es ergibt sich das unmittelbar aus unserer Definition des Temperaturmaasses und der Voraussetzung, auf welcher die Ablesung der Temperatur am gewöhnlichen Thermometer beruht, dass der zwischen zwei Theilstrichen der Skala liegende Raum der Röhre immer derselbe Bruchtheil des Gefässes sei.

In sehr vielen Fällen ist es nun aber nicht möglich, dass man ein Thermometer ganz oder bis zu dem beobachteten Theilstrich in den Raum einsenken kann, dessen Temperatur bestimmt werden soll. Da in dem Falle die Temperatur des aus dem erwärmten Raume hervorragenden Fadens eine andere und zwar im allgemeinen eine niedrigere ist als jene des erwärmten Raumes, so wird die am Thermometer abgelesene Temperatur eine andere als die zu be-

stimmende Temperatur. Bezeichnen wir die zu bestimmende Temperatur mit $T$, die mittlere Temperatur des aus dem erwärmten Raume hervorragenden Fadens mit $\tau$, die Länge des herausragenden Fadens mit $l$, so würde die Länge dieses Fadens, wenn er ganz in den erwärmten Raum eintauchte, im Verhältnisse

$$1 : 1 + \alpha (T - \tau)$$

länger sein, wenn wir mit $\alpha$ den Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers im Glase bezeichnen. Anstatt der Länge $l$ würde also die Länge $l + l\alpha (T - \tau)$ sein, oder setzen wir die Anzahl Grade, welche auf die Längeneinheit gehen, gleich $\nu$, so würde anstatt $\nu l$ in Thermometergraden die Länge des Fadens $\nu l + \nu l \alpha (T - \tau)$ sein, oder das Thermometer würde, wenn wir $\nu \cdot l = n$ setzen, um $n \cdot \alpha (T - \tau)$ höher zeigen. Liest man also am Thermometer die Temperatur $t$ ab, so ist die wirkliche Temperatur des erwärmten Raumes

$$T = t + n \cdot \alpha (T - \tau)$$

oder

$$T = \frac{t - n \alpha \tau}{1 - n \alpha}.$$

Setzen wir nun für den mittlern Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers zwischen 0° und 100° 0,000181, für jenen des Glases 0,000026, so wird $\alpha =$ 0,000155. Es handelt sich somit zur Bestimmung von $T$ nur um jene der mittleren Temperatur $\tau$ des herausragenden Fadens.

Vielfach verfährt man zur Bestimmung derselben nach dem Vorgange von Kopp[1]) und Regnault[2]) so, dass man ein kleines Thermometer in der Nähe der Fadenmitte neben das zur Temperaturbestimmung dienende Thermometer hängt, und die an jenem abgelesene Temperatur der umgebenden Luft als den Werth von $\tau$ annimmt. Indess ist diese Bestimmungsweise fehlerhaft, da, wenn auch die obern Theile des Fadens die Temperatur der umgebenden Luft haben, doch die dem erwärmten Raume näher liegenden Theile des Fadens nach den Gesetzen der Wärmeleitung eine beträchtlich höhere Temperatur haben müssen. Der so bestimmte Werth von $\tau$ muss deshalb zu klein und der damit berechnete Werth von $T$ zu gross sein.

Um diesen Fehler zu corrigiren, setzte Holtzmann[3]) anstatt des richtigen Werthes von $\alpha$ einen etwas kleinern Werth, nämlich 0,000135, ein; indess wenn auch diese Correction für kurze Fäden genügt, für lange, von denen ein beträchtlicher Theil die Temperatur der umgebenden Luft hat, muss auf diese Weise die berechnete Temperatur $T$ zu niedrig werden.

Ich habe deshalb zur Berechnung der mittlern Temperatur $\tau$ die Gesetze

1) *Kopp*, Liebig's Annalen Bd. XCIV. p. 262.

2) *Regnault*, Mémoires de l'Acad. des sciences de l'Institut de France T. XXI. p. 225.

3) *Holtzmann*, Liebig's Handwörterbuch der Chemie Bd. VII. p. 368.

der Wärmeleitung in Stäben angewandt[1]). Da nämlich der Quecksilberfaden in den Thermometern immer einen so kleinen Querschnitt hat, dass Strömungen in demselben nicht stattfinden können, so kann man zur Bestimmung der Temperatur eines im Abstande $x$ von dem erwärmten Raume entfernten Querschnittes die Gleichung der Wärmeleitung in Stäben anwenden, und da eben wegen des geringen Querschnittes der Fäden die Temperatur des obern Fadenendes bei solchen Längen, bei denen die Correction überhaupt erforderlich ist, nicht höher ist als die Temperatur der Umgebung, so kann man die Gleichung für unendlich lange Stäbe benutzen. Bezeichnen wir demnach die Temperatur der Stelle $x$ mit $\vartheta$, jene der Umgebung mit $t_0$, und haben $h$, $p$, $k$, $q$ die in den Wärmeleitungsgleichungen stets gehabte Bedeutung, so ist

$$\vartheta = t_0 + (T - t_0)\, e^{-\sqrt{\frac{hp}{kq}} \cdot x}.$$

Diese Temperatur ist zugleich jene eines bei $x$ liegenden Stückes des Quecksilberfadens von der Länge $dx$. Um nun die mittlere Temperatur des Stabes zu erhalten, haben wir die für jedes Stück $dx$ des Fadens vorhandene Temperatur zu berechnen, die Summe aller dieser Temperaturen zu bilden und durch die Anzahl der auf die Länge des Fadens gehenden Stücke $dx$ zu dividiren. Ist die Länge des Fadens gleich $l$, so gibt die Integralrechnung in der angegebenen Weise für die mittlere Temperatur $\tau$

$$\tau = t_0 + \frac{T - t_0}{l \cdot a}\left(1 - e^{-a \cdot l}\right),$$

worin wir der Einfachheit wegen

$$\sqrt{\frac{hp}{kq}} = a$$

setzen. Drücken wir $l$ und $n$ durch $v$ aus, so wird, unter Berücksichtigung, dass nach unserer Annahme für $x = l$ die Temperatur des Fadens $\vartheta = t_0$, gleich der der Umgebung ist, somit $e^{-al} = 0$ ist,

$$\tau = t_0 + \frac{v\,(T - t_0)}{n \cdot a}.$$

Es bedarf somit zur genauen Bestimmung der mittlern Temperatur der Kenntniss des Werthes von $a$, also besonders des Verhältnisses von $\frac{h}{k}$, der äussern und innern Wärmeleitungsfähigkeit.

Für Thermometer, welche wie die von Geissler in Bonn aus dünnen Glasfäden bestehen, welche an das Thermometergefäss angeschmolzen sind und sich im Innern einer weiten ebenfalls an das Gefäss angeschmolzenen Röhre befinden, habe ich dieses Verhältniss zu bestimmen versucht, indem ich annahm, dass die äussere Wärmeleitungsfähigkeit dort übereinstimmt mit jener,

---

1) *Wüllner*, mitgetheilt in Landolt's Abhandlung über die Dampftensionen homologer Verbindungen. Bonn 1868. Eine ähnliche Formel hat *Mousson* abgeleitet. Poggend. Ann. Bd. CXXXIII.

welche Quecksilber überhaupt in einer dünnwandigen Glasröhre zeigt. Es wurde deshalb ein 6 Decimeter langes, 15mm weites cylindrisches Glasrohr mit 4 ein Decimeter von einander entfernten Oeffnungen versehen und dasselbe an beiden Enden geschlossen. Das Rohr wurde dann horizontal, die Oeffnungen nach oben, hingelegt, vollständig mit Quecksilber gefüllt, und das eine Ende in ein Luftbad geschoben, welches durch eine Gasflamme erhitzt wurde. Durch die vier Oeffnungen, deren erste 2 Decimeter von dem Luftbade entfernt war, wurden die Gefässe feiner Thermometer in das Quecksilber eingetaucht und nach Eintritt des stationären Zustandes abgelesen. Gleichzeitig wurde die Temperatur der umgebenden Luft bestimmt. Bei der Durchführung dieser Beobachtungen ergaben sich unter andern folgende Werthe für die Temperaturüberschüsse

| $\vartheta_1$ | $\vartheta_2$ | $\vartheta_3$ | $\vartheta_4$ |
|---|---|---|---|
| 18,0 | 11,8 | 7,1 | 3,5 |
| 20,4 | 13,5 | 8,1 | 3,8 |
| 19,7 | 13,1 | 7,9 | 3,8. |

Berechnet man hieraus in der §. 32 Seite 274 angegebenen Weise den Werth von $a_1$, so findet man, wenn das Decimeter als Längeneinheit genommen wird,

$$a_1 = \sqrt{\frac{h p_1}{k q_1}} = 0{,}34882,$$

wenn $p_1$ und $q_1$ Umfang und Querschnitt dieser Röhre bedeuten. Bezeichnen wir nun den Radius der Röhre mit $r$, so ist

$$p_1 = 2r\pi,\ q_1 = r^2\pi,$$

somit

$$\frac{h}{k} = a_1^2 \cdot \frac{r}{2} = 0{,}12168\ .\ 3{,}75 = 0{,}4563.$$

Unter der gemachten Voraussetzung, dass die äussere Leitungsfähigkeit des Quecksilberfadens im Thermometer mit jener der zu diesen Versuchen benutzten Röhre übereinstimmt, gilt der gefundene Werth von $\frac{h}{k}$ auch für die Fäden des Thermometers. Damit wird dann, wenn wieder $p$ und $q$ Umfang und Querschnitt des Thermometerfadens bedeuten,

$$a = \sqrt{\frac{hp}{kq}} = \sqrt{0{,}4563 \cdot \frac{p}{q}} = 0{,}6755 \sqrt{\frac{p}{q}}\ .$$

Hieraus ergibt sich schliesslich für solche Thermometer

$$\tau = t_0 + \frac{\nu\,(T - t_0)}{n\ .\ 0{,}6755 \sqrt{\frac{p}{q}}}\ .$$

Auf der rechten Seite dieser Gleichung kann man ohne merklichen Fehler $T$ durch die abgelesene Temperatur $t$ ersetzen, und dann die mittlere Temperatur $\tau$ nach dieser Gleichung berechnen.

Man kann indess auch für jedes Thermometer den Werth von $a$ oder $\frac{v}{a}$ direkt durch Versuche bestimmen; setzen wir den Ausdruck für $\tau$ in die Gleichung für $T$

$$T = \frac{t - n\,\alpha\,\tau}{1 - n\,\alpha},$$

so wird

$$(1 - n\alpha)\,T = t - n\alpha\,t_0 - \alpha\,\frac{v}{a}\,(T - t_0)$$

und daraus

$$\frac{v}{a} = b = \frac{(1 - n\alpha)\,T - t + n\alpha\,t_0}{\alpha\,(T - t_0)}.$$

Senkt man nun gleichzeitig in einen erwärmten Raum ein Thermometer ein, so dass der Faden nicht hervorragt, ein anderes so, dass $n^0$ der Skala hervorragen, so beobachtet man an dem ersten $T$, an dem zweiten $t$, man kann deshalb aus der letzten Gleichung dieses $b$ berechnen. Mit dem so gefundenen Werthe von $b$ erhält man dann schliesslich

$$T = \frac{t - (n - b)\,\alpha\,t_0}{1 - (n - b)\,\alpha},$$

worin, wenn die Temperatur $t_0$ am obern Ende des Fadens beobachtet ist, die gesuchte Temperatur $T$ dann in lauter bekannten Grössen gegeben ist.

---

# Drittes Kapitel.

## Mechanische Theorie der Wärme.

### §. 37.

**Hypothesen über die Natur der Wärme.** Wie bei der Annahme über die Natur des Lichtes, so haben sich auch von jeher zwei Ansichten über das Wesen der Wärme gegenübergestanden; die eine derselben sieht die Wärme als einen Stoff an, welchem alle die Eigenschaften zukommen, welche wir bisher an der Wärme kennen gelernt haben, der in die Körper eindringen und sich in denselben ausbreiten könne, dessen Gegenwart in einem Körper uns denselben warm erscheinen lasse, dessen Austreten aus dem Körper denselben als kalt zurücklasse. Die zweite Ansicht dagegen nimmt die Wärme als einen Zustand der Materie an und zwar als einen Bewegungszustand seiner kleinsten Theile, der Moleküle.

Man hat vielfach geglaubt, dass von diesen beiden Ansichten die erstere die ältere sei, dass die zweite, nach welcher die Wärme als ein Bewegungszustand der Materie aufgefasst wird, erst der neuern und neuesten Zeit angehöre. Dem ist jedoch nicht so, sondern wie man auch jetzt es noch wohl versucht die Wärmeerscheinungen als die Eigenschaften und Wirkungen eines Wärmestoffes zu deuten, so hat man schon seit dem Wiedererwachen der

Naturwissenschaften die zweite Annahme ausgesprochen und zu begründen versucht. So erklärte schon Baco von Verulam[1]) die Wärme als eine expansive Bewegung, diese Ansicht auf die Erscheinung der Ausdehnung der Körper durch die Wärme und auf die Verdampfung stützend; er bemerkt, die Wärme sei nicht eine expansive Bewegung der ganzen Masse, sondern eine der kleinsten Theile der Körper und zwar eine vibrirende. In ähnlicher Weise sprachen sich die namhaftesten Naturforscher des 17. Jahrhunderts aus, so Boyle[2]) und Newton[3]), von denen der erstere die Wärme, wie Baco, für eine schwingende Bewegung der Atome erklärte, während Newton, der das Licht als Aetherschwingungen aufzufassen Anstand nahm, die Wärme als solche betrachtete. Erst im 18. Jahrhundert und zwar besonders nach den später zu besprechenden Entdeckungen Wilke's, Black's und Crawford's über specifische und latente Wärme trat die andere Anschauung der Wärme als eines Stoffes in den Vordergrund[4]); indess behielt auch die erstere Anschauungsweise ihre hervorragenden Vertreter, unter welchen besonders Rumford[5]) und Davy[6]) zu nennen sind. Diese beiden gründeten ihre Ansicht vorzugsweise auf die bekannte, demnächst ausführlich zu besprechende Erscheinung der Wärmeerzeugung durch Reibung und Stoss, aus der sie schlossen, dass die bei diesen Vorgängen verschwindende Bewegung der Massen im ganzen sich in eine vibrirende Bewegung der einzelnen Moleküle umgesetzt habe, und dass diese vibrirende Bewegung der Moleküle als Wärme wahrgenommen werde. In ähnlicher Weise wie Rumford und Davy sprachen sich auch in den ersten Jahrzehnten dieses Jahrhunderts eine Anzahl Naturforscher, wie Thomas Young[7]) und Ampère[8]) dafür aus, dass die Wärmeerscheinungen auf Bewegungen der Moleküle zurückzuführen seien, ohne dass jedoch die andere Anschauung dadurch zurückgedrängt wäre.

Erst die Untersuchungen Melloni's über die strahlende Wärme, welche wir im vorigen Kapitel ausführlich mitgetheilt haben, aus denen sich für das Verhalten der Wärmestrahlen die vollständigste Uebereinstimmmung mit jenem der Lichtstrahlen ergab, nöthigte wenigstens für die strahlende Wärme dieselbe Ursache anzunehmen wie für das Licht, also die strahlende Wärme als eine schwingende Bewegung des Aethers aufzufassen. Dieser Ansicht pflich-

1) *Baco von Verulam,* De interpretatione naturae. Francofurti 1665. Man sehe *Fischer,* Geschichte der Physik. Bd. I. p. 213.

2) *Boyle:* Fischer, Geschichte der Physik. Bd. II. p. 159.

3) *Newton,* Optice. Lausanne et Genev. 1740. lib. III. quaest. XVIII. p. 280 Man siehe auch *Fischer,* Geschichte der Physik. Bd. III. p. 215.

4) Man sehe *Fischer,* Geschichte der Phys. Bd. VII.

5) *Rumford,* Philosophical Transactions Abridged etc. vol. XVIII. Man sehe auch *Fischer,* Gesch. d. Physik. Bd. VII. p. 573.

6) *Humphry Davy,* Contributions to physical and medical knowledge, collected by Beddoes. Bristol 1799. *Fischer,* Gesch. d. Physik. Bd. VII. p. 588 ff.

7) *Th. Young,* Lectures on natural philosophy. London 1807.

8) *Ampère,* Ann. de chim. et de phys. T. LVIII. p. 432.

teten im allgemeinen selbst diejenigen bei, welche sich von der Annahme einer Wärmematerie nicht frei machen konnten; so stellte Muncke den Satz auf, den er noch im Jahre 1841 vertheidigte[1]: „dass verschiedene Wärmephänomene nicht sowohl aus einer eigentlichen Vermehrung, einem Ueberströmen, einer Bewegung des Wärmestoffes, als vielmehr aus Schwingungen desselben, Undulationen oder Wellen zu erklären sind; und so wie wir daher bei der Luft eine Menge Wirkungen aus dem Drucke und der Bewegung derselben, andere dagegen, namentlich die des Schalles, aus ihren Wellen erklären, ebenso würden manche Erscheinungen der Wärme auf Vermehrung und Bewegung derselben, andere auf wellenartige Schwingungen zurückzuführen sein." Ob dieser Wärmestoff von dem Lichtäther verschieden sei oder nicht, das wurde von denen, die diese Ansicht theilten, als nicht zu entscheiden angesehen.

Obwohl es nun nahe lag, aus den Erscheinungen der Wärmeabsorption, nachdem einmal eine schwingende Bewegung als Ursache einer Gruppe von Wärmeerscheinungen anerkannt war, den Schluss zu ziehen, dass auch die in warmen Körpern vorhandene Wärme in einer Bewegung, sei es des Aethers, sei es der Moleküle begründet sei, so waren es doch nicht derartige Schlüsse, welche die Hypothese, dass die Wärme eine Bewegung sei, zur allgemeinen Geltung brachten; es war vielmehr die Anerkennung des von uns bereits §. 14 des ersten Bandes aufgestellten Princips von der Erhaltung der Kraft, welches der deutsche Arzt Mayer in Heilbronn im Jahre 1842 zuerst in seiner ganzen Allgemeinheit aussprach[2]) und auf die Wärmeerscheinungen anwandte, und welches Helmholtz[3]) dann 1847 ausführlicher begründete, indem er zeigte, dass es sich in allen physikalischen Erscheinungen und Gesetzen bestätigt finde.

Nach diesem Princip kann keine Kraft aus nichts gewonnen, aber auch keine Kraft verloren werden oder einfach verschwinden. Wie wir nun aber im ersten Bande sahen, tritt stets bei der Reibung und beim Stosse ein Verlust von lebendiger Kraft ein, das heisst die zur Ueberwindung der Reibung aufgewandte Arbeit tritt nicht in Form von lebendiger Kraft einer bewegten Masse auf, aus welcher sie wieder erhalten werden kann. Dasselbe gilt von dem Stosse nicht vollkommen elastischer Körper; nach dem Stosse ist die lebendige Kraft der bewegten Körper effectiv kleiner wie vor dem Stosse, auch dann, wenn man die durch etwaige Formänderung und Verdichtung der gestossenen Körper geleistete Arbeit mit in Rechnung zieht. Die so verschwundene lebendige Kraft muss dann aber nach jenem Princip in irgend einer andern Form noch vorhanden sein, und Mayer stellte deshalb den Satz auf, dass die bei diesen Vorgängen scheinbar verlorene lebendige Kraft in der erzeugten Wärme wiederzufinden sei. Dass in der That die Wärme als eine gewisse Quantität

1) *Muncke*, Gehler's phys. Wörterbuch. 2. Aufl. bearbeitet von Muncke etc. Bd. X, 1. Artikel Wärme p. 98.

2) *R. Mayer*, Liebig's Annalen. Bd. XLII. Maiheft 1842.

3) *Helmholtz*, Ueber die Erhaltung der Kraft, eine physikalische Abhandlung. Berlin 1847.

von Arbeit aufgefasst werden könne, das folgerte Mayer aus der schon seit zwei Jahrhunderten bekannten Möglichkeit, durch die Wärme in den Dampfmaschinen Arbeit zu leisten.

Die Anerkennung des Princips von der Erhaltung der Kraft macht nun die Annahme, dass die Wärme ein Stoff sei, geradezu unmöglich. Wir werden demnächst bei der Besprechung der Wärmeerzeugung durch Arbeit sehen, wie man es versucht hat, die bei der Reibung oder beim Stosse auftretende Wärme durch eine andere Vertheilung der Wärmematerie zu erklären, diese Erklärung ist aber sofort unmöglich, sobald man annimmt, dass die bei diesen Vorgängen auftretende Wärme das Aequivalent der verlorenen lebendigen Kraft ist. Damit muss die Wärme bei diesen Vorgängen erzeugt oder aus der aufgewandten Arbeit entstanden sein, sie kann deshalb kein Stoff, keine Materie sein.

Mit der allgemeinen Anerkennung der Richtigkeit des Princips von der Erhaltung der Kraft wurde deshalb auch in der That die Annahme, dass die Wärme ein Stoff sei, verlassen und so ziemlich allgemein die andere Anschauung über die Natur der Wärme angenommen. Die Anschauung, dass die Wärme ein Bewegungszustand sei, kann, in dieser allgemeinsten Form ausgesprochen, kaum mehr als Hypothese bezeichnet werden, da sie eine nothwendige Folge des Princips von der Erhaltung der Kraft ist, somit für uns dieselbe Sicherheit hat als jenes Princip; welcher Art indess diese Bewegung ist, ob sie eine Bewegung des in allen Körpern vorhandenen Aethers oder der materiellen Moleküle ist, darüber können wir nur mehr oder weniger wahrscheinliche Hypothesen bilden. Für die Folgerungen, welche man aus dem Princip der Erhaltung der Kraft für die Wärmeerscheinungen ziehen kann, bedarf es keiner nähern Kenntniss der Art der Bewegung, aber es wird doch zu einem bessern Verständniss beitragen, wenn wir uns über dieselbe eine bestimmte Vorstellung machen. Wir wollen deshalb zunächst die verschiedenen Hypothesen etwas genauer besprechen, welche man über die Art der Molekularbewegung gebildet hat, die wir als Wärme empfinden.

Wie schon erwähnt wurde gibt es in Betreff dieser Bewegungen zwei Möglichkeiten: entweder ist die Wärme eine Bewegung des Aethers allein oder eine solche des Aethers und der materiellen Moleküle. Erstere Annahme, welche schon Newton gemacht hatte, ist in neuerer Zeit besonders von Redtenbacher vertheidigt und ausgebildet worden.

Redtenbacher[1]) schliesst sich einer Anschauung über die Constitution der Materie an, welche im wesentlichen schon früher von Poisson, Cauchy, Lamé, ja wohl so ziemlich allgemein angenommen war. Er nimmt an, dass die Körper ausser den körperlichen, in den chemisch zusammengesetzten Körpern zu Molekülen vereinigten Atomen auch Aether enthalten, wie wir ja aus den

1) *Redtenbacher*, Das Dynamidensystem, Grundzüge einer mechanischen Physik. Mannheim 1857.

Erscheinungen des Lichtes und der strahlenden Wärme ebenfalls anzunehmen genöthigt waren. Die Aetheratome sind gegen die Körperatome sehr klein, sie sind träge wie alle Materie, sollen aber der Schwere nicht unterworfen sein; zwischen den Aetheratomen sollen nur abstossende Kräfte thätig sein, während die körperlichen Atome die Aetheratome anziehen.

Der Erfolg dieser zwischen den verschiedenen Atomen thätigen Kräfte wird nun der sein, dass jedes Körperatom den Aether atmosphärenartig um sich verdichtet; denken wir uns z. B. die Atome als Kugeln, so wird der Aether dieselben in Form concentrischer Kugelschalen umhüllen, deren Dichtigkeit mit der Entfernung von dem Atom abnimmt und in einer gewissen, aber immer unendlich kleinen Entfernung verschwindend klein ist, so dass der Zwischenraum zwischen den verschiedenen Atomhüllen ein leerer Raum ist. Ein Atom mit seiner Aetherhülle bezeichnet Redtenbacher als Dynamide.

Es würde zu weit führen, hier noch zu entwickeln, wie sich die verschiedenen Aggregatzustände hiernach ergeben; nur ist zu bemerken, dass im Gleichgewichtszustande der Körper zunächst zwei Fälle möglich sind, entweder ist die Anziehung der Körperatome der Abstossung der Aetherhüllen gleich, oder die letztere ist grösser. Im erstern Falle haben die Körper ein selbständiges Volum, im letztern Falle nicht; letzterem entspricht also der gasförmige Zustand, denn damit die einzelnen Moleküle zusammengehalten werden, bedarf es einer äussern festen Hülle. Halten sich die Anziehungen der Körperatome und die Abstossungen der Aetherhüllen gerade das Gleichgewicht, so sieht man leicht, dass noch die zwei Möglichkeiten vorhanden sind, dass die einzelnen Moleküle, vorausgesetzt, ihr Abstand oder das Volumen der ganzen Masse ändere sich nicht, gegen einander frei verschiebbar sind, und dass das nicht mehr der Fall ist. Ersterem Zustande entsprechen die flüssigen, letzterem die festen Körper.

Die Wärme nun, nimmt Redtenbacher an, und das ist ihm eigenthümlich, besteht in einer oscillirenden und zwar radialen Bewegung der die körperlichen Atome umgebenden Aetherhüllen, d. h. die einzelnen Aetheratome bewegen sich in der Richtung der Radien der Aethersphären hin und her, oder die Aetherhüllen ziehen sich zusammen und dehnen sich aus. Im vollkommenen Ruhezustande sind die Körper absolut kalt, die Temperatur, bei welcher das der Fall ist, ist der absolute Nullpunkt der Temperatur.

Dann ist bei allen Körpern auch der vollkommene Gleichgewichtszustand erreicht, auch die Gasmoleküle stossen sich nicht mehr ab, dieselben haben durchaus keine Spannkraft mehr. Oscilliren die Aetherhüllen, so wächst, wie sich auch aus mechanischen Principien nachweisen lässt, die Abstossung und zwar um so mehr, je rascher sie oscilliren.

Setzen wir die Expansivkraft eines gegebenen Luftvolumens bei der Temperatur $0^0$ gleich 1, so ist sie bei der Temperatur $t^0$ gleich

$$1 + 0{,}003665 \, . \, t.$$

Diejenige Temperatur $t$, bei welcher dieser Ausdruck gleich 0 ist, muss daher für die Gase der absolute Nullpunkt der Temperatur sein, vorausgesetzt natürlich, dass die Spannung der Luft bei den Temperaturen unter $0^0$ genau ebenso abnimmt, als sie bei Temperaturen über $0^0$ zunimmt. Dieser Ausdruck wird nun gleich 0, wenn

$$t = -\frac{1}{0{,}003665} = -273^0$$

wird, so dass also der absolute Nullpunkt der Temperatur $273^0$ C. unter dem Nullpunkte unserer Thermometerskala liegt. Rechnen wir die Temperatur anstatt von unserm Nullpunkte von diesem so bestimmten absoluten Nullpunkte, so ist die Spannung eines Gasvolumens von gegebener Dichtigkeit einfach der Temperatur proportional.

Die Temperatur der Körper selbst ist nach Redtenbacher der lebendigen Kraft der bewegten Aethertheilchen proportional. Bezeichnet daher $T$ die Temperatur des Körpers von dem absoluten Nullpunkte der Temperatur an gerechnet, ist $m$ die Masse eines Aetheratoms, $v$ seine Geschwindigkeit, wenn es die Gleichgewichtslage passirt, und $a$ ein constanter Factor, so kann

$$T = a \,.\, m\, v^2$$

die Temperatur nach Graden der Centesimalskala darstellen. Von dem Nullpunkte der Centesimalskala an gerechnet, wird dieselbe

$$t = a \,.\, m \left\{v^2 - v_0^{\,2}\right\},$$

worin dann $v_0$ die Schwingungsgeschwindigkeit des Aethers bei der Temperatur $0^0$ oder

$$a \,.\, m \,.\, v_0^{\,2} = 273$$

ist.

Ohne auf eine weitere Durchführung der Redtenbacher'schen Theorie einzugehen, erkennt man schon aus dem Bisherigen, dass dieselbe ziemlich complicirt ist, indem dieselbe ein verwickeltes und einigermassen willkürliches System von Kräften zwischen den Molekülen des Aethers und des Körpers zur Grundlage hat. Ausserdem wird es nach dieser Theorie schwierig, die Erscheinungen der Absorption und Emission, sowie die Wärmeleitung im Gegensatze zur Wärmestrahlung zu verstehen. Denn wie wir sahen hängt die Absorption und Emission der Wärme so wesentlich von der Natur der Körper ab, dass es schwer ist, diese Unterschiede in verschiedenen Schwingungen der Aetherhüllen der wesentlich gleich gebauten Dynamiden anzunehmen; ferner auch, wenn es eben nur der Aether ist, dessen Schwingungen die Wärme des Körpers bedingen, woher rührt dann der grosse Unterschied in der Ausbreitung der Wärme durch Leitung und Strahlung?

Wesentlich einfacher ist die andere Hypothese, dass es eine Bewegung der Moleküle selbst ist, welche wir als Wärme empfinden, welche, wie erwähnt, die meisten ältern Physiker annahmen, und welche in neuerer Zeit

von Joule[1]), Krönig[2]) und in besonders gründlicher Weise von Clausius[3]) durchgeführt und begründet worden ist.

Für die Gase zunächst nehmen die genannten Forscher an, wie es scho früher Bernoulli[4]) gethan, dass in ihnen ein eigentlicher Gleichgewicht zustand gar nicht existirt, dass die Moleküle derselben vielmehr immerfort i einer geradlinig fortschreitenden Bewegung seien, bis sie an eine feste Wa stossen und von dieser als vollkommen elastische Körper zurückgestosse werden, oder bis zwei Moleküle gegen einander prallen. Man denke sic sagt schon Bernoulli, ein cylindrisches senkrecht stehendes Gefäss und da einen beweglichen Stempel, auf welchem ein Gewicht liegt. Die Höhlu möge äusserst kleine Körperchen enthalten, welche sich mit grösster G schwindigkeit nach allen Richtungen hin bewegen; dann würden diese Körpe chen, welche gegen den Stempel anprallen und ihn tragen, eine elastisc Flüssigkeit darstellen.

Um die Möglichkeit einer solchen stetig fortdauernden Bewegung zu ve anschaulichen, stellt sich Krönig einen Kasten vor, in welchem eine Anz absolut elastischer Kugeln sich befinden, deren Volumen indessen gegen da jenige des ganzen im Kasten befindlichen Raumes sehr klein ist. Wenn m diesen Kasten lebhaft auf und ab und hin und her schüttelt, so erhalten d Kugeln eine Bewegung, wie sie für die Gasatome angenommen ist, und d diese Kugeln sowie die Wände des Kastens als absolut elastisch vorausgeset sind, so dauert die Bewegung ohne Ende fort.

Ausser dieser geradlinig fortschreitenden Bewegung müssen nun na Clausius die Moleküle zunächst noch eine rotirende Bewegung haben, die si schon deshalb als nothwendig ergibt, weil im allgemeinen bei dem Aufeinande prallen zweier Moleküle der Stoss nicht immer ein centraler sein wird; d schiefe Stoss bringt aber eine Rotation der Moleküle um eine in ihnen liegen Axe hervor. Dadurch ist bei den zusammengesetzten Molekülen wenigste sofort auch die Wahrscheinlichkeit oscillirender Bewegungen der Molekü gegeben; zugleich ist es nicht ausgeschlossen, dass das ponderable Atom v einer Aetherhülle umgeben ist, welche ebenfalls an den Schwingungen thei nimmt. Die rotirende und oscillirende Bewegung der Moleküle nennt Clausi im Gegensatze zu der fortschreitenden Bewegung der Moleküle die Bewegung der Bestandtheile, und er weist nach, dass bei einem bestimmten Gase d lebendigen Kräfte beider Bewegungen stets in einem constanten Verhältni zu einander stehen müssen. Es ergibt sich das unmittelbar aus der Ueb legung, dass in einem unendlich viele Moleküle enthaltenden Raum in jede

---

1) *Joule*, Philosophical Magazin. Series IV. vol. XIV. p. 211.

2) *Krönig*, Poggend. Ann. Bd. XCIX.

3) *Clausius*, Poggend. Ann. Bd. C. Abhandlungen zur mechanischen Wärm theorie II. p. 229 ff. Braunschweig 1867.

4) *Bernoulli* in seiner Hydrodynamik, sectio decima, aus dem Jahre 173 Poggend. Ann. Bd. CVII.

Zeitelemente alle überhaupt möglichen Arten von Stössen der Moleküle stattfinden werden; da nun die Bewegung der Bestandtheile nur von der Art und Weise, wie die Moleküle an einander prallen, abhängig ist, so wird sie in jedem Zeitelement in derselben Weise erzeugt; es muss sich daher die gesammte Bewegung in einem stationären Zustande befinden, in welchem die lebendigen Kräfte beider Bewegungen in einem bestimmten für immer gleichbleibenden Verhältnisse zu einander stehen.

Das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz sind unmittelbar Folgen dieser Hypothese. Der Druck des Gases gegen eine feste Wand hat seinen Grund in den Stössen der Moleküle gegen dieselbe. In einer dem Gewichte nach gegebenen Gasmasse ist eine bestimmte Zahl Moleküle vorhanden; je grösser nun das Volumen dieser Gasmasse ist, um so seltener wird jedes Molekül gegen die festen Wände prallen, die in gleichen Zeiten gegen die festen Wände stossende Anzahl von Molekülen wird sich daher umgekehrt verhalten wie das Volumen der Gasmasse. Da nun unter sonst gleichen Umständen die Spannung des Gases der Anzahl der stossenden Moleküle proportional sein muss, so folgt, dass die Spannung des Gases dem Volumen der gegebenen Gasmenge umgekehrt proportional sein muss, wie es das Mariotte'sche Gesetz verlangt.

Bei gleichem Volumen wird nun aber die Kraft jedes Stosses der lebendigen Kraft des bewegten Moleküles proportional sein müssen. Da nun nach dem Ausdehnungsgesetze der Gase durch die Wärme die Expansivkraft eines Gases der vom absoluten Nullpunkte der Temperatur an gerechneten Temperatur des Gases proportional ist, so folgt, dass die absolute Temperatur der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung proportional ist; und da ferner die lebendige Kraft der verschiedenen im Gase vorhandenen Bewegungen in einem constanten Verhältnisse zu einander steht, so folgt, dass diejenige der fortschreitenden Bewegung ein bestimmter Bruchtheil der ganzen Bewegung ist, und somit, dass die absolute Temperatur des Gases auch der lebendigen Kraft der gesammten Bewegung proportional ist.

Letztere beiden Schlüsse beweist Clausius in aller Strenge folgendermaassen. Wir denken uns ein grosses flaches Gefäss mit parallelen Wänden, und der einfachen Betrachtung wegen die Wände so nahe, dass die Dimensionen der Seitenwände gegenüber den übrigen Dimensionen des Gefässes verschwindend klein sind. In dem Falle können wir annehmen, dass die Moleküle so lange geradlinig fortfliegen, bis sie entweder gegen eine der beiden Wände oder gegen ein anderes Molekül stossen.

Setzen wir nun ein vollkommenes Gas voraus, das heisst ein solches, in welchem die Moleküle bei ihren gegenseitigen Stössen sich verhalten wie vollkommen elastische Körper, so dass sie also bei dem centralen Stosse einfach ihre Geschwindigkeiten austauschen, so werden die Moleküle gerade so oft und ganz in derselben Weise die festen Wände treffen, wie wenn sie direkt

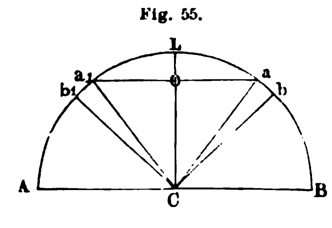
ohne sich zu berühren von Wand zu Wand flögen. Bei Berechnung der Stosszahl können wir daher diese vereinfachende Voraussetzung machen.

Bezeichnen wir nun mit $u$ die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle, und treffe ein Molekül unter dem Einfallswinkel $\vartheta$ gegen die Wand, so können wir annehmen, dass dasselbe unter demselben Winkel $\vartheta$ von der Wand zurückgeworfen wird. In Wirklichkeit braucht das wegen der rotirenden Bewegung der Moleküle zwar nicht der Fall zu sein, indess wird man bei der vorausgesetzten unendlich grossen Zahl von Molekülen, welche in allen möglichen Richtungen gegen die Wand fliegen, annehmen dürfen, dass ebenso viel Moleküle in jedem Momente unter dem Winkel $\vartheta$ die Wand verlassen, als unter diesem Winkel auftreffen. Dann ist aber der Effect genau derselbe, als wenn jedes Molekül unter dem dem Einfallswinkel $\vartheta$ gleichen Reflexionswinkel zurückgeworfen würde. Unter dieser Voraussetzung legt dann das Molekül zwischen den beiden Wänden, wenn wir deren Abstand mit $h$ bezeichnen, stets den Weg $\frac{h}{\cos\vartheta}$ zurück. Der zwischen zwei dieselbe Wand treffenden Stössen von dem Molekül zurückzulegende Weg ist dann $\frac{2h}{\cos\vartheta}$, und daraus ergibt sich für die in der Zeiteinheit der Wand von dem Molekül ertheilten Stösse der Ausdruck

$$\frac{u \cdot \cos\vartheta}{2h}.$$

Bei der vorausgesetzten unendlich grossen Anzahl von in allen möglichen Richtungen gegen die Wand fliegenden Molekülen wird nun jede Bewegungsrichtung oder jeder Einfallswinkel $\vartheta$ zwischen $0^0$ und $90^0$ gleich oft vertreten sein. Daraus ergibt sich dann, dass die Anzahl der Moleküle, deren Bewegungsrichtung mit der Normale einen Winkel bilden, der zwischen $\vartheta$ und dem davon unendlich wenig verschiedenen Werthe $\vartheta + d\vartheta$ liegt, sich zur gesammten Anzahl der Moleküle verhalten muss wie der Flächeninhalt einer Kugelzone, deren Grenzkreise den Winkeln $\vartheta$ und $\vartheta + d\vartheta$ entsprechen, zu dem Flächeninhalt der Halbkugel. Denn stellt $AB$ (Fig. 55) einen Durchschnitt durch die Wand, $CL$ die Normale und $ALB$ den Durchschnitt der mit dem Radius 1 beschriebenen Halbkugel dar, in welchem $Ca$ mit $CL$ den Winkel $\vartheta$, $Cb$ den Winkel $\vartheta + d\vartheta$ bildet, so erhalten wir alle Richtungen $\vartheta$ in dem Kegelmantel, den $Ca$ beschreibt, wenn wir den Durchschnitt $ALB$ um $CL$ als Axe gedreht denken oder alle Richtungen zwischen $\vartheta$ und $\vartheta + d\vartheta$ in der Kugelzone, welche $ab$ beschreibt, während sämmtliche überhaupt mögliche Richtungen durch die ganze Halbkugel gegeben sind. Die Grösse der Zone $ab$ ist nun, wenn wir $d\vartheta$ als unendlich klein annehmen, gleich $2\pi \cdot ao \cdot d\vartheta$ oder gleich $2\pi \cdot \sin\vartheta \cdot d\vartheta$, während die Fläche der Halbkugel gleich $2\pi$ ist. Nennen wir deshalb $\nu$ die Anzahl der die Wand in den zwischen

Fig. 55.



$\vartheta$ und $\vartheta + d\vartheta$ liegenden Richtungen treffenden Moleküle, $n$ die überhaupt vorhandenen Moleküle, so ist

$$\nu : n = 2\pi \sin \vartheta \, . \, d\vartheta : 2\pi$$
$$\nu = n \, . \sin \vartheta \, . \, d\vartheta$$

und daraus erhalten wir die Anzahl der die Wand überhaupt in dieser Richtung treffenden Stösse, indem wir die Anzahl der Moleküle mit derjenigen der Stösse jedes einzelnen Moleküles multipliciren, also gleich

$$\frac{u \, . \cos \vartheta}{2h} \cdot n \sin \vartheta \, . \, d\vartheta.$$

Durch den Stoss wird nun die senkrecht gegen die Wand gerichtete Componente der Geschwindigkeit in die entgegengesetzte verwandelt; die zur Wand senkrechte Componente für die betrachteten Moleküle ist $u \, . \cos \vartheta$; indem diese in die entgegengesetzte verwandelt wird, ist es dasselbe, als wenn den Molekülen in der von der Wand fortgewandten Richtung die Geschwindigkeit $2\,u \, . \cos \vartheta$ ertheilt würde. Nennen wir nun die Masse jedes einzelnen Moleküles $m$, so ist die dieser Geschwindigkeit entsprechende Bewegungsgrösse $m \, . \, 2u \cos \vartheta$. Die gesammte Bewegungsgrösse, welche die zwischen $\vartheta$ und $d\vartheta$ gegen die Wand fliegenden Moleküle in der Zeiteinheit in Folge des Stosses von der Wand fort erhalten, ist nun gleich dem Produkt aus der jedem einzelnen Stoss entsprechenden Bewegungsgrösse und der Anzahl der Stösse, oder

$$2\,m\,u \cos \vartheta \cdot \frac{u \cos \vartheta}{2h} \cdot n \sin \vartheta \, d\vartheta = \frac{n m u^2}{h} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta.$$

Um nun die Bewegungsgrösse zu berechnen, welche alle in der Zeiteinheit überhaupt gegen die Wand fliegenden Moleküle in Folge des Stosses von der Wand fort erhalten, haben wir nur für jeden Winkel $\vartheta$ zwischen $0^0$ und $90^0$ obigen Ausdruck zu bilden und alle diese Ausdrücke zu summiren, also die Summe

$$\frac{n m u^2}{h} \cdot \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta$$

zu bilden. Der Ausdruck unter dem Summenzeichen ist nun, wie man leicht findet, mit Beachtung dass $d\vartheta^2$ gegen $d\vartheta$ selbst unendlich klein sind,

$$- \, {}^1/_3 \left\{ \cos^3 (\vartheta + d\vartheta) - \cos^3 \vartheta \right\}$$

und demnach die Summe

$$- \, {}^1/_3 \left\{ \cos^3 \frac{\pi}{2} - \cos^3 0 \right\} = {}^1/_3.$$

Die den gesammten die Wand treffenden Molekülen in der Zeiteinheit durch den Stoss ertheilte Bewegungsgrösse ist demnach

$${}^1/_3 \, \frac{n m u^2}{h}$$

Denken wir uns nun die Wand vollkommen frei beweglich, so muss, damit sie durch die Stösse der Moleküle nicht zurückgetrieben wird, von der

andern Seite eine Gegenkraft vorhanden sein, und zwar kann man sich wegen der grossen Anzahl der Stösse und der Schwäche jedes einzelnen die entgegenwirkende Kraft als eine stetige denken. Die Grösse dieser Kraft ist dann dadurch bestimmt, dass sie in der Zeiteinheit den gegen die Wand prallenden Molekülen dieselbe Bewegungsgrösse ertheilen muss. Nennen wir nun die Grösse der Wandfläche $F$, den auf die Einheit der Fläche wirkenden Druck $p$, so muss dazu nach §. 14 des ersten Bandes (Gleichung I)

$$p \cdot F = \frac{n m u^2}{3 h}$$

oder

$$p = \frac{n m u^2}{3 F . h}$$

sein. Das Produkt $Fh$ ist nun das Volumen des betrachteten Gefässes, somit ist, wenn dasselbe mit $v$ bezeichnet wird,

$$p = \frac{n m u^2}{3 . v}$$

oder der von einer gegebenen Gasmasse auf die Wände des Gefässes ausgeübte Druck ist dem Volumen des Gases umgekehrt proportional, wie es das Mariotte'sche Gesetz angibt.

Wie wir früher sahen, ist das Mariotte'sche Gesetz nur angenähert bei den verschiedenen Gasen erfüllt, es gilt strenge nur für ein ideelles Gas; für dieses gilt aber auch nur die obige Entwicklung, da wir voraussetzen, dass die Bewegung der Moleküle sich gegenseitig gar nicht störe, dass sie bei dem Aneinanderprallen mit centralem Stosse einfach ihre Geschwindigkeit austauschen. Damit ist die Voraussetzung gemacht, dass die Bewegung der Moleküle durch die gegenseitigen Molekularkräfte gar nicht gestört werde, oder dass der Radius der Wirkungssphäre jedes Moleküls gegen die von den Molekülen überhaupt durchlaufenen Bahnen unendlich klein sei, und dass die Molekularkräfte überhaupt vernachlässigt werden können. Die Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen Gesetz beweisen, dass das nicht in aller Strenge der Fall ist, dass vielmehr die Gasmoleküle in geringem Maasse anziehend auf einander wirken.

Schreiben wir den soeben abgeleiteten Ausdruck

$$\frac{3}{2} p v = \frac{n m u^2}{2},$$

so bedeutet die rechte Seite der Gleichung die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle. Nach dem Mariotte'schen Gesetze ist nun für eine constante Temperatur

$$p v = p_0 v_0$$

und steigt die Temperatur um $t_0$

$$p v = p_0 v_0 \cdot (1 + \alpha t)$$

$$p v = \alpha \cdot p_0 v_0 \left(\frac{1}{\alpha} + t\right).$$

Bezeichnen wir nun auch hier wieder die von $-\frac{1}{\alpha} = -\frac{1}{0,00366}$, da wir für die vollkommnen Gase dem Ausdehnungscoefficienten jenen Werth beilegen müssen, dem er sich für die Gase bei abnehmender Dichtigkeit annähert, also von — 273 an gerechnete Temperatur als absolute Temperatur und nennen sie $T$, so ist

$$^3/_2\, pv = {}^3/_2\, \alpha\, p_0\, v_0 \,.\, T = \text{const.}\, T,$$

somit auch

$$\frac{nm\, u^2}{2} = \text{const.}\, T$$

oder die absolute Temperatur ist der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung und damit der ganzen Bewegung der Moleküle proportional.

Die oben abgeleitete Gleichung

$$3\,.\, p\, v = nm\, u^2$$

gestattet uns sogar, die Geschwindigkeit $u$ der Gasmoleküle ihrem absoluten Werthe nach zu berechnen. Das Produkt $nm$ ist die Masse des in dem Gefässe eingeschlossenen Gases, somit, wenn wir das Gewicht des Gases mit $q$ bezeichnen,

$$nm = \frac{q}{g},$$

wenn $g$ die Beschleunigung bei dem freien Fall bedeutet. Damit ist

$$u = \sqrt{\frac{3\,.\, g\,.\, p\,.\, v}{q}}.$$

Nehmen wir nun an, das Gas stehe unter dem Drucke einer Atmosphäre, so ist der Druck auf ein Quadratmeter gleich 10333 Kilogramm. Bei der Temperatur $0^0$ ist das Gewicht von 1 Liter Luft dann 1,293 Gramm. Demnach ist $\frac{v}{q}$ für Luft von $0^0$ gleich 0,7733, und für irgend ein anderes Gas, dessen Dichtigkeit auf Luft bezogen gleich $\delta$ ist, $\frac{0,7733}{\delta}$. Für irgend eine andere Temperatur $t$ wird dann

$$\frac{v}{q} = \frac{0,7733}{\delta}(1 + \alpha t) = \frac{0,7733}{273\,.\,\delta} \cdot T$$

und damit wird die Geschwindigkeit der Moleküle in Metern

$$u = \sqrt{3 \cdot 9,80896 \cdot 10333 \cdot 0,7733 \cdot \frac{T}{273\,.\,\delta}}$$

$$u = 485^{\text{m}} \cdot \sqrt{\frac{T}{273\,.\,\delta}}$$

oder die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Moleküle ist der Quadratwurzel aus der Dichtigkeit der Gase umgekehrt proportional. Für die verschiedenen Gase erhalten wir daraus für die Temperatur $0^0$ oder $T = 273$ folgende Werthe der Geschwindigkeit der Moleküle

| | | |
|---|---|---|
| Luft ....... | $\delta = 1$ | $u = 485^m$ |
| Sauerstoff .... | $\delta = 1{,}1056$ | $u = 461^m$ |
| Stickstoff..... | $\delta = 0{,}9713$ | $u = 492^m$ |
| Wasserstoff.... | $\delta = 0{,}0692$ | $u = 1844^m$. |

Der innere Zustand der Gase lässt sich hiernach ziemlich vollständig und detaillirt auf Grund der Auffassung der Wärme als einer Bewegung übersehen; sehr viel weniger ist das bei den beiden andern Aggregatzuständen der Fall. Clausius hat deshalb für diese die Hypothese über die Art der Bewegung nicht viel weiter ausgeführt, als es schon von ältern Physikern geschehen war.

Auch im Innern der festen und flüssigen Körper finden, sobald man die Molekularbewegung als das Wesen der Wärme ansieht, stets Bewegungen der Moleküle statt, und der lebendigen Kraft dieser Bewegung ist die Temperatur proportional.

Im festen Körper ist die Bewegung der Art, dass sich die Moleküle um gewisse Gleichgewichtslagen bewegen, ohne diese, so lange nicht fremde Kräfte einwirken, jemals ganz zu verlassen. Die Bewegung ist daher im allgemeinen eine vibrirende, kann jedoch sehr complicirt sein, indem die Moleküle in ihren Bestandtheilen und auch als solche schwingen können. Letztere Schwingungen können hin- und hergehende und drehende um den Schwerpunkt des Moleküls sein.

Im flüssigen Zustande haben die Moleküle keine bestimmte Gleichgewichtslage mehr, sie können sich um ihren Schwerpunkt ganz herumdrehen und der Schwerpunkt kann sich ganz aus seiner Lage fortbewegen. Die auseinandertreibende Wirkung der Bewegung ist aber im Verhältniss zur gegenseitigen Anziehung der Moleküle nicht stark genug, um die Moleküle ganz von einander zu trennen. Es haftet zwar nicht mehr ein Molekül an bestimmten Nachbarmolekülen, aber es verlässt diese doch nicht von selbst, sondern nur unter der Mitwirkung von Kräften, welche es von andern Molekülen erfährt, zu denen es dann in dieselbe Lage kommt, wie zu seinen bisherigen Nachbarmolekülen. Es findet also in den Flüssigkeiten eine schwingende, wälzende und fortschreitende Bewegung der Moleküle statt, jedoch so, dass die Moleküle dadurch nicht auseinandergetrieben werden, sondern sich auch ohne äussern Druck in einem gewissen Volumen halten.

Den Unterschied in der Bewegung der Gasmoleküle einerseits und jener der Moleküle der festen und flüssigen Körper andererseits können wir daher kurz dahin definiren, dass die erstere durch die gegenseitige Einwirkung der Moleküle gar nicht bedingt ist, dass die Moleküle der Gase den einfachen Bewegungsgesetzen folgen, wie geworfene elastische Körper, während die Bewegung der Moleküle in den festen und flüssigen Körpern wesentlich von den zwischen den Molekülen thätigen Kräften bedingt ist, welche jedem Moleküle eine bestimmte Gleichgewichtslage oder wenigstens einen bestimmten Abstand von den Nachbarmolekülen geben.

## §. 38.

**Diffusion und Wärmeleitung der Gase.** Gegen die im vorigen Paragraph dargelegte von Clausius ausgeführte Theorie der Gase sind besonders zwei Einwendungen erhoben worden. Die erste von Buys Ballot[1]) gründet sich auf die bekannte Erscheinung, dass zwei Gase nur langsam in einander diffundiren, dass z. B. Kohlensäure in einem offenen Gefäss sich längere Zeit halten kann, ohne sich mit der darüber befindlichen Luft zu mischen, oder dass man in einem geschlossenen Raum eines Zimmers an einer Stelle ein stark riechendes Gas entwickeln könne, und dass dann ein ziemlicher Zeitraum vergehe, ehe man an andern Stellen desselben Raumes die Gase wahrnehme. Bei der grossen aus der Theorie von Clausius folgenden Geschwindigkeit der geradlinig fortschreitenden Gasmoleküle hält Buys Ballot eine so langsame Mischung nicht für möglich, sondern meint, dass die Mischung zweier Gase fast momentan erfolgen müsse.

Dem gegenüber hat dann Clausius gezeigt[2]), dass aus seiner Theorie nur folge, dass die Gasmoleküle eine grosse Geschwindigkeit besitzen, keineswegs aber, dass dieselben nun auch grosse Strecken ohne in ihrer Bewegung gestört zu werden oder an andere Moleküle anzuprallen zurücklegen. Im Gegentheil, jedes Molekül wird schon nach Zurücklegung eines kurzen Weges an ein anderes ihm entgegen kommendes Molekül stossen und bei centralem Stoss mit ihm seine Geschwindigkeit austauschen und wieder zurückkehren, oder bei schiefem Stosse nach irgend einer seitlichen Richtung abgelenkt werden. Um dieses nachzuweisen, sucht Clausius die mittlern Weglängen der Moleküle zu bestimmen. Damit die Moleküle gegenseitig eine Stosswirkung auf einander ausüben, müssen ihre Schwerpunkte sich bis auf eine sehr kleine Entfernung nähern; diese Entfernung ist durch die Oberfläche einer Kugel gegeben, deren Radius Clausius den Radius der Wirkungssphäre nennt. Tritt der Schwerpunkt eines Moleküls in diese um den Schwerpunkt eines andern Moleküls gelegte Kugel hinein, so wird es nach den Stossgesetzen abgestossen. Es kann auch schon in grössern Abständen eine Einwirkung der Moleküle auf einander stattfinden, die wahrscheinlich eine anziehende ist, indess wird dann unserer Voraussetzung nach nur eine kleine Aenderung in der Bewegungsrichtung und etwa der Geschwindigkeit eintreten. Die dadurch etwa eintretenden Verkürzungen der frei zurückgelegten Wege lassen wir ausser Acht.

Zur Bestimmung der mittlern Weglängen untersuchen wir zunächst, wie gross die Wahrscheinlichkeit sei, dass ein Molekül die Strecke $x$ zurücklege, ohne dass sein Schwerpunkt in die Wirkungssphäre eines andern Moleküls kommt. Wir denken uns zu dem Ende einen mit Molekülen ganz stetig an-

1) *Buys Ballot*, Poggend. Ann. Bd. CIII. p. 250.
2) *Clausius*, Poggend. Ann. Bd. CV. Abhandl. zur mechan. Wärmetheorie II. p. 260.

gefüllten Raum, so dass also überall in dem gleichen Rauminhalt auch die gleiche Zahl Moleküle sich befindet. Wir wollen uns der Einfachheit wegen alle Moleküle ruhend denken. Nun werde in diesen Raum ein Molekül hineingeworfen. Nennen wir dann die Wahrscheinlichkeit, dass dieses Molekül eine Schicht von der Dicke 1 durchlaufe ohne anzustossen $a$, worin $a$ ein echter Bruch ist, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass es eine Schicht von der Dicke 2 durchlaufe ohne anzustossen $a \cdot a$, dass es eine Schicht von der Dicke 3 durchlaufe $a \cdot a \cdot a = a^3$, somit dass es eine Schicht von der Dicke $x$ durchlaufe $a^x$. Setzen wir nun $a = e^{-\alpha}$, so können wir diese Wahrscheinlichkeit schreiben

$$W = e^{-\alpha x},$$

worin die Grösse $\alpha$ zu bestimmen ist.

Um das thuen zu können, denken wir uns eine von zwei parallelen Flächen begrenzte Schicht von einer so geringen Dicke $\delta$, dass wir für sie setzen können

$$e^{-\alpha \delta} = 1 - \alpha \delta$$

und bestimmen die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Molekül diese Schicht ohne anzustossen durchlaufe. Sei nun in der Einheit des Raumes der Schicht die Anzahl der vorhandenen Moleküle gleich $n$, so ist die Anzahl der in demjenigen Theile des Raumes der Schicht, welcher durch die Flächeneinheit der Begrenzungsflächen begrenzt ist, dessen Grösse also durch $\delta \cdot 1$ gegeben ist, vorhandenen Moleküle gleich $n \cdot \delta$. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül diese Schicht ohne anzustossen durchlaufe, ist nun gerade so gross, als die, dass das Molekül durch die Grenzebene der Schicht hindurchtritt, wenn wir uns sämmtliche Moleküle in die Grenzebene versetzt denken, wenn also die Flächeneinheit der Grenzfläche $n \cdot \delta$ Moleküle, respective deren Schwerpunkte enthält. Die Grenzfläche schneidet dann die Wirkungssphäre jedes Moleküls in einem grössten Kreise, dessen Fläche, wenn wir den Radius der Wirkungssphäre mit $\varrho$ bezeichnen, gleich $\varrho^2 \pi$ ist. In Folge dessen ist von der Flächeneinheit der Grenzfläche das Stück $\varrho^2 \pi \cdot n \cdot \delta$ von den Wirkungssphären der Moleküle bedeckt, während der Theil $1 - \varrho^2 \pi n \delta$ von denselben frei ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül jetzt die Grenzfläche frei passire, ist dann gleich dem Quotienten aus der Grösse der freien Fläche und der ganzen Fläche oder gleich

$$\frac{1 - \varrho^2 \pi n \delta}{1}.$$

Somit erhalten wir

$$W_\delta = e^{-\alpha \delta} = 1 - \alpha \delta = 1 - \varrho^2 \pi n \delta$$
$$\alpha = \varrho^2 \pi n$$

und damit wird die Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül eine Schicht von der Dicke $x$ ohne anzustossen durchlaufe,

$$W = e^{-\varrho^2 \pi n x}.$$

Denken wir uns nun anstatt eines Moleküles $N$ Moleküle in den bisher betrachteten Raum geworfen, so ist für jedes einzelne Molekül die Wahrscheinlichkeit die Schicht $x$ ohne Anstoss zu durchlaufen durch den Werth von $W$ gegeben; die Anzahl von Molekülen, welche die Schicht durchsetzt, ist dann

$$N \, . \, e^{-\varrho^2 \pi n x},$$

wie sich unmittelbar aus dem Begriffe der Wahrscheinlichkeit ergibt.

Um nun die mittlern Weglängen der Moleküle zu erhalten, denken wir uns den ganzen Raum durch Ebenen, welche den Grenzflächen parallel sind, in unendlich dünne Schichten $dx$ getheilt. Eine Anzahl Moleküle wird dann schon in der ersten Schicht festgehalten; diese haben somit den Weg $dx$ zurückgelegt, eine Anzahl in der zweiten, diese haben den Weg $2dx$ zurückgelegt und so fort. Der mittlere Weg der Moleküle ist nun jene Strecke, mit welcher wir die Gesammtzahl der Moleküle multipliciren müssen, um den wirklich von allen Molekülen zurückgelegten Weg zu erhalten. Die von allen Molekülen zusammen durchlaufenen Wege finden wir nun, wenn wir die Anzahl der Moleküle, welche den Weg $dx$ zurückgelegt, mit $dx$, jene, welche $2 \, . \, dx$ zurückgelegt, mit $2dx$ u. s. f. jede Zahl von Molekülen, welche in einer bestimmten Schicht aufgefangen werden, mit den von ihnen zurückgelegten Wegen multipliciren und dann alle diese Produkte summiren. Dividiren wir dann diese Summe durch die Gesammtzahl $N$ der Moleküle, so gibt uns der Quotient die mittlere Weglänge.

Wie wir nun sahen ist die Zahl der Moleküle, welche durch die Dicke $x$ ungehindert durchgegangen sind,

$$N e^{-\varrho^2 \pi n x}.$$

Die durch eine $x + dx$ hindurchdringende Anzahl von Molekülen ist somit

$$N e^{-\varrho^2 \pi n (x + dx)},$$

die in der Schicht von der Dicke $dx$ festgehaltene Anzahl von Molekülen ist die Differenz der eintretenden und austretenden, somit

$$N e^{-\varrho^2 \pi n x} - N e^{-\varrho^2 \pi n (x + dx)} = N e^{-\varrho^2 \pi n x} \left(1 - e^{-\varrho^2 \pi n dx}\right).$$

Da wir nun $dx$ als unendlich klein voraussetzen, können wir schreiben

$$e^{-\varrho^2 \pi n dx} = 1 - \varrho^2 \pi n \, dx$$

und damit wird die Zahl der in dieser Schicht aufgehaltenen Moleküle

$$N e^{-\varrho^2 \pi n x} \, . \, \varrho^2 \pi n \, dx \, .$$

Der von jedem dieser Moleküle zurückgelegte Weg ist $x + dx$, wofür wir auch, da $dx$ unendlich klein sein soll, ohne merklichen Fehler setzen können $x$; der von jener Anzahl von Molekülen zurückgelegte Gesammtweg ist somit

$$x \, . \, N \, . \, e^{-\varrho^2 \pi n x} \varrho^2 \pi n \, dx \, .$$

Indem wir nun in diesem Ausdrucke $x$ nach und nach alle Werthe zwischen 0 und $\infty$ annehmen lassen und die Summe aller der Werthe dieses Ausdruckes bilden, welche er für die verschiedenen Werthe von $x$ annimmt, erhalten wir in dieser Summe den von allen Molekülen zusammen zurückgelegten Weg, den wir durch die Gesammtzahl der Moleküle dividiren müssen, um die mittlern Weglängen zu erhalten. Diese Summe bestimmt die Integralrechnung zu

$$\frac{N}{\varrho^2 \pi n}.$$

Somit ist die mittlere Weglänge $l$

$$l = \frac{1}{\varrho^2 \pi . n}$$

oder das Verhältniss der mittlern Weglängen zum Radius der Wirkungssphären

$$\frac{l}{\varrho} = \frac{1}{\varrho^3 \pi n}.$$

Würde nun etwa der tausendste Theil eines mit Gas angefüllten Raums wirklich von den Wirkungssphären der Moleküle eingenommen, so wäre

$$\frac{4}{3} \varrho^3 \pi n = \frac{1}{1000}$$

$$l = 1333 \varrho,$$

also die mittlere Weglänge gleich dem 1333fachen des Radius der Wirkungssphäre, also, da $\varrho$ eine für uns unmessbar kleine Grösse ist, jedenfalls sehr klein.

Wir haben bei diesen Entwicklungen die Voraussetzung gemacht, dass $N$ Moleküle in einen Raum geworfen würden, in welchem alle übrigen in Ruhe sind. Bei den Gasen ist das nun nicht der Fall, im Gegentheil, dort sind alle Moleküle in derselben für die geworfenen angenommenen Bewegung. Man sieht leicht, dass dort der Werth von $l$ noch kleiner sein muss, und Clausius weist in der That nach[1]), dass die mittlere Weglänge dann nur etwa $^3/_4$ der oben gefundenen ist. Für diejenige der Gasmoleküle in einem Raume, von dem ein Tausendstel durch die Wirkungssphären der Moleküle ausgefüllt wäre, ergäbe sich somit

$$l = 1000 . \varrho,$$

also jedenfalls ein sehr kleiner Werth. Die absolute Grösse hat Maxwell[2]) durch eine weitere Ausführung der Theorie und auf Grund von Versuchen, welche Stokes[3]) über die innere Reibung von Gasen angestellt hat, zu bestimmen versucht. Sie ergibt sich zu etwa 0,00006 Mm., also etwas grösser als ein Zehntel der Wellenlänge von $D$.

1) *Clausius,* Abhandl. zur mechan. Wärmetheorie II. p. 265.

2) *Maxwell,* Philosophical Magazin. Series IV. vol. XIX.

3) *Stokes,* Philosophical Magazin. Series IV. vol. I. Philosophical Transactions of Cambridge Royal Society. vol. IX. p. 8.

Es wird hiernach überflüssig sein noch ferner zu untersuchen, ein wie grosser Bruchtheil der Moleküle einen grössern als den mittlern Weg zurücklegt, und welches etwa der wahrscheinlich grösste überhaupt zurückgelegte Weg ist. Der gefundene Werth von $l$ beweist schon, dass die von den einzelnen Molekülen frei zurückgelegten Wege nach der Hypothese von Clausius nur einen sehr kleinen Werth haben, so dass die langsame Mischung der Gase mit derselben durchaus nicht im Widerspruch steht.

Die zweite der im Anfange dieses Paragraphen erwähnten Einwendungen gegen die Theorie von Clausius, welche besonders Jochmann[1]) erhoben hat, bezieht sich auf die schlechte Wärmeleitungsfähigkeit der Gase; Jochmann glaubte, dass locale Temperaturverschiedenheiten im Innern einer abgeschlossenen Gasmasse sich sehr rasch ausgleichen müssten. Denn wenn auch die von den einzelnen Molekülen zurückgelegten Wege nur sehr klein seien, so übertrage doch bei dem centralen Stoss ein Molekül die Geschwindigkeit auf das andere; wenn deshalb an einer Stelle der Gasmasse den Molekülen eine grössere Geschwindigkeit mitgetheilt sei, müsse sich in der Bewegungsrichtung die grössere Geschwindigkeit ungefähr so rasch fortpflanzen, wie das betreffende Molekül sich bewegt.

In einer ausführlichen Untersuchung über die Wärmeleitungsverhältnisse der Gase hat dann aber Clausius den Nachweis geliefert[2]), dass jener Einwurf nicht zutrifft, indem die Jochmann'sche Folgerung eben nur unter Voraussetzung lediglich centraler Stösse gültig ist, eine Voraussetzung, welche durchaus nicht statthaft ist. Sobald man diese beschränkende Voraussetzung fallen lässt, erkennt man leicht, dass die Geschwindigkeit der Moleküle von den wärmern zu den kältern Stellen nur in geringem, die Wärmeleitungsverhältnisse wiedergebendem Maase vergrössert wird.

Es würde die uns in diesem Werke gestellten Grenzen weit überschreiten, wollten wir die Entwicklungen von Clausius hier ausführlicher mittheilen, wir müssen uns begnügen, den Gedankengang von Clausius in grossen Zügen anzudeuten, und wegen des Nähern auf die ausgedehnte Abhandlung verweisen.

Man denke sich eine Gasmenge zwischen zwei unendlich grossen parallelen ebenen Wänden, von denen jede auf einer constanten Temperatur erhalten wird. Ist die Temperatur der einen, und zwar der obern Wand, um jede Strömung in dem Gase auszuschliessen, höher als die der andern, so wird durch Leitung des Gases Wärme von der obern zur untern Wand übergehen. Werden die Temperaturen der beiden Wände längere Zeit constant erhalten, so tritt zuletzt in dem Gase ein stationärer Zustand ein, bei dem die Temperatur in allen Stellen einer zu den Grenzwänden parallelen Ebene dieselbe und unveränderlich ist, dagegen in den verschiedenen Ebenen verschieden und

1) *Jochmann,* Poggend. Ann. Bd. CVIII.

2) *Clausius,* Poggend. Ann. Bd. CXV. Abhandlungen zur mechanischen Wärmetheorie II. p. 277.

zwar um so höher ist, je näher die Ebenen bei der obern erwärmten Wand liegen.

Denken wir uns nun durch die Gasmasse irgend eine den Wänden parallele Ebene gelegt, so haben die oberhalb derselben befindlichen Moleküle eine grössere Geschwindigkeit als die unterhalb derselben befindlichen. Durch diese Ebene gehen nun in der Zeiteinheit eine gewisse Zahl Moleküle von unten nach oben, eine andere von oben nach unten. Letztere haben im allgemeinen eine grössere Geschwindigkeit als erstere, so dass unterhalb der Ebene eine Zunahme der lebendigen Kraft der Moleküle eintritt, und diese Vermehrung der lebendigen Kraft ist die durch die Ebene hindurchgegangene Wärme.

Um diese zu erhalten, denkt sich Clausius eine von zwei solchen parallelen Ebenen begrenzte unendlich dünne Schicht, und bestimmt die Geschwindigkeitsänderungen, welche die von beiden Seiten in diese Schicht hineinfliegenden Moleküle im Innern derselben durch die Stösse erfahren, und dabei ergibt sich, dass weil die Stösse alle möglichen und ebenso die Bewegungsrichtungen alle möglichen sind, als Resultat, dass die Gesammtbewegung der Moleküle in der Richtung von der wärmern zur kältern Seite eine geringe von der Grösse der mittleren Weglängen und dem Abstande der Schicht von der wärmern Grenzfläche abhängige Geschwindigkeitszunahme erfährt.

Nachdem so die Veränderungen erhalten sind, welche die in die Schicht eindringenden Moleküle bei ihrem Austritt aus derselben erfahren haben, kann man die Geschwindigkeiten der Bewegung im Innern einer solchen Schicht aus der Ueberlegung erhalten, dass alle darin befindlichen Moleküle aus naheliegenden Schichten in der angegebenen Weise verändert herauskommen.

Daraus leitet dann Clausius weiter die Anzahl und die Geschwindigkeiten der Moleküle ab, welche durch eine bestimmte Ebene hindurchgehen, und damit dann schliesslich die lebendige Kraft, welche nach der einen Seite mehr durchgeht als nach der andern. Für diese, also für den durchgehenden Wärmestrom findet er dann schliesslich

$$G = - K \cdot \sqrt{1 + \alpha t} \cdot \frac{dt}{dx},$$

worin $K$ eine von den mittlern Weglängen und der Dichte der Gase abhängige Constante, nämlich

$$K = \frac{44,06}{\sqrt{\delta}} \cdot \varepsilon$$

ist, wenn $\delta$ die Dichte des Gases bei der Temperatur 0° bezogen auf die der Luft gleich 1, und $\varepsilon$ die mittlere Weglänge der Moleküle ist. In der Gleichung ist ferner $\alpha$ der Ausdehnungscoefficient der Gase und $dt$ die Temperaturdifferenz zweier um $dx$ von einander entfernter Ebenen, welche die betrachtete Ebene zwischen sich haben.

Der Ausdruck zeigt somit, dass die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase bei gleichen Werthen von $\frac{dt}{dx}$ mit der Temperatur der betreffenden Schicht in der

selben Weise zunimmt wie die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles, sie ist innerhalb der Grenzen, in denen wir die Gase als vollkommene betrachten können, unabhängig von dem Drucke des Gases. Für sehr starke Verdünnungen gilt das aber nicht mehr, da in diesen Entwicklungen vorausgesetzt wurde, dass die mittlern Weglängen so klein seien, dass die höhern Potenzen derselben gegen die erste vernachlässigt werden können.

Es ergibt sich weiter aus der Theorie, dass die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase der Quadratwurzel aus ihrer Dichtigkeit umgekehrt proportional ist. Für die vier permanenten Gase enthält darnach $K$ die Werthe

| | | | |
|---|---|---|---|
| Luft | $K = 44{,}06 \,.\, \varepsilon$ | Leitungsfähigkeit | $= 1$ |
| Sauerstoff | $41{,}90 \,.\, \varepsilon$ | „ | $= 0{,}951$ |
| Stickstoff | $44{,}71 \,.\, \varepsilon$ | „ | $= 1{,}001$ |
| Wasserstoff | $167{,}49 \,.\, \varepsilon$ | „ | $= 3{,}801$ |

Die Leitungsfähigkeit des Wasserstoffs ist demnach beinahe viermal so gross als die der übrigen Gase, ein Resultat, welches durch die Versuche von Magnus, nach denen die Leitungsfähigkeit des Wasserstoffs die der übrigen Gase so bedeutend übertrifft, bestätigt wird. Eine genauere Vergleichung der Theorie mit der Erfahrung ist aus den damals mitgetheilten Gründen nicht möglich.

Um die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase in absolutem Maasse zu erhalten, hat man den Werth von $\varepsilon$ zu kennen. Setzt man denselben nach den vorhin angegebenen Rechnungen von Maxwell in runder Zahl zu

$$\varepsilon = \frac{1}{16000000}\ \text{Meter},$$

so wird

$$K = \frac{44}{16000000} = \frac{11}{4000000}.$$

Diese Grösse bedeutet die Wärmemenge in Wärmeeinheiten, deren jede 1 Kilogramm Wasser um 1° C. erwärmt, welche während einer Sekunde durch eine Fläche von einem Quadratmeter geht, wenn $\frac{dt}{dx} = -1$ wäre, d. h. wenn in der Nähe der betrachteten Stelle die Temperaturabnahme nach der Richtung des Wärmestroms derart ist, dass bei gleicher Temperaturabnahme auf grössere Strecken die Temperatur auf der Länge von $1^m$ um 1° C. abnehmen würde, und wenn an der betrachteten Stelle die Temperatur $t = 0$ wäre. Vergleichen wir die Zahl mit der von Neumann für Kupfer gefundenen, so erhalten wir für dieses in denselben Einheiten 0,11078, somit für die relative Leitungsfähigkeit des Kupfers, jene der Luft als eins gesetzt,

$$L = 0{,}11078\ \frac{4000000}{11} = 40284.$$

Die Leitungsfähigkeit der Gase, welche durch diese Zahlen, wenn auch nur mit geringer Genauigkeit, gegeben ist, ergibt sich somit in Uebereinstimmung mit der Erfahrung als ausserordentlich klein, so dass in diesem aus der Theorie gefolgerten Resultate eine neue Bestätigung für die Zulässigkeit der von Clausius durchgeführten Theorie der Gase gegeben ist.

## §. 39.

**Umsetzung von Arbeit in Wärme.** Wir haben im §. 37 aus dem von Mayer zuerst scharf ausgesprochenen Princip der Erhaltung der Kraft den Schluss gezogen, dass die Wärme kein Stoff sei, indem bei allen den mechanischen Vorgängen, durch welche Wärme erzeugt wird, eine gewisse Menge von Arbeit verloren geht, und wir in der erzeugten Wärme die verlorene Arbeit in Form von lebendiger Kraft als ersetzt annahmen. Ist dieser Schluss richtig, so darf nur bei solchen mechanischen Actionen Wärme auftreten, bei welchen Arbeit verloren geht, und es muss dann einer bestimmten erzeugten Wärmemenge immer derselbe Arbeitsaufwand entsprechen, in welcher Form auch die Arbeit aufgewandt wird. Dass in der That das Erstere der Fall ist, ergibt sich aus der Erfahrung, dass man keine andere Methode kennt, um durch mechanische Arbeit Wärme zu gewinnen, als solche, bei denen Arbeit verloren geht, es sind Reibung, Stoss und Compression von Körpern, insbesondere von Gasen. Man hat zwar früher, vor Anerkennung des Princips von der Erhaltung der Kraft versucht, die bei allen diesen Vorgängen eintretende Wärmeentwicklung aus einer andern Vertheilung des in den Körpern vorhandenen Wärmestoffes zu erklären, gewissermaassen als ein Ausquetschen desselben aus den betreffenden Körpern, indess schon Rumford und besonders Davy haben gezeigt, dass die geriebenen Körper nicht weniger Wärme enthalten als vorher. Ja Davy [1]) zeigte die Wärmeerzeugung bei der Reibung eines Körpers, der nachweisbar nach der Reibung viel mehr Wärme enthielt als vorher. Davy rieb unter der Glocke einer Luftpumpe, welche durch eine Kältemischung unter $0^0$ abgekühlt war, zwei Eisstücke an einander und fand, dass dieselben zum Theil zerschmolzen. Die in Wasser von gleicher Temperatur vorhandene Wärmemenge ist aber, wie wir später nachweisen werden, beträchtlich grösser als die im Eise vorhandene.

Der Erste, welcher behauptete, dass bei allen den vorhin zur Erzeugung der Wärme angegebenen Methoden es in der That die mechanische Arbeit sei, welche die Wärme erzeuge, dass sie nicht einem Freiwerden von latentem Wärmestoff unter Aenderung der specifischen Wärme der geriebenen Körper zuzuschreiben sei, und der es versuchte, die mechanische Arbeit zu schätzen, welche eine gewisse Wärmemenge erzeugen könne, war unstreitig Graf Rumford [2]). Er hatte in der Kanonenbohranstalt zu München einen stumpfen Bohrer mit einem Drucke von 10000 Pfund auf den Boden einer fertigen Kanone gedrückt und liess denselben durch Pferde ungefähr 32mal in der Minute um seine Axe drehen. Die Kanone stand in einem hölzernen Kasten, welcher 26,6 Pfund Wasser enthielt. Nach zwei und einer halben Stunde war das Wasser um $100^0$ bis zum Sieden erwärmt. Er schloss daraus, dass die

1) *Davy,* Elements of chemical philosophy.
2) *Rumford,* Philosophical Transactions abridged etc. vol. XVIII. p. 283.

Bewegung des Bohrers den Metalltheilchen mitgetheilt sei, und so die Erscheinungen der Wärme hervorbrächte. Zur Schätzung der Arbeit, welche diese Wärme erzeugt hatte, gibt Rumford an, dass der von ihm benutzte Apparat in der angegebenen Weise durch 1 Pferd hätte bewegt werden können; in englischen Pfunden und Fussen ist nun ein Pferd im Stande, in einer Minute 3300 Pfund 10 Fuss hoch zu heben, also eine Arbeit von 33000 Fusspfunden zu leisten. In zwei und einer halben Stunde liefert es demnach eine Arbeit von 150 . 33000 = 4950000 Fusspfunden. Diese Arbeit reichte, bei Vernachlässigung der ausgestrahlten sowie der die Temperatur des Kastens erhöhenden Wärme hin, um 26,6 Pfund Wasser um 100° zu erwärmen; die Arbeit, welche ein Pfund Wasser um 1° erwärmt, ist demnach

$$\frac{4950000}{2660} = 1861 \text{ Fusspfund.}$$

Da nun 1 Pfund englisch gleich 0,4536 Kilogr., und 1 Fuss englisch gleich 0,3068 Meter ist, so folgt hieraus, dass die Arbeit, welche nothwendig ist, um die Wärmemenge zu erzeugen, welche 1 Kilogramm Wasser um 1° C., erwärmt, gleich ist

$$1861 \;.\; 0{,}3048 = 570{,}9 \text{ Kilogrammometer.}$$

Es würde darnach eine mechanische Arbeit, welche 570,9 Kilogramm auf die Höhe von 1 Meter zu heben im Stande ist, wenn man sie bei der Reibung aufwendet, eine Wärmeeinheit erzeugen, oder dieser Arbeit wäre eine Wärmeeinheit aequivalent.

Abgesehen nun auch von der Ungenauigkeit in der Bestimmung der geleisteten Arbeit und der gewonnenen Wärme, welche den erhaltenen Zahlenwerth ziemlich unsicher macht, war die Rumford'sche Bestimmung doch nur ein vereinzelter Versuch, der noch keineswegs geeignet ist, den von uns aus dem Princip von der Erhaltung der Kraft gezogenen Schluss zu stützen. Diese Stütze erhält unser Schluss erst durch die ausgezeichneten Versuche von Joule, durch welche derselbe zunächst nachwies, dass die von einer mechanischen Action, welche Arbeit leistet ohne dass dieselbe in Form von lebendiger Kraft bewegter Massen oder in gehobenen Lasten aufgespeichert wird, erzeugte Wärmemenge der geleisteten Arbeit proportional ist, in welcher Form auch die Arbeit geleistet wird, ob durch Reibung fester oder flüssiger Körper oder durch Compression von Gasen, und der dann genau die Arbeitsmenge bestimmte, welche eine Wärmeeinheit erzeugt.

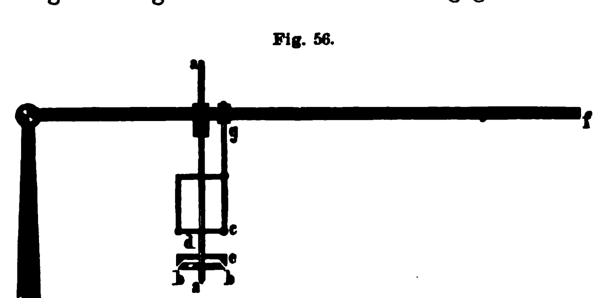
Um die durch Reibung fester Körper erzeugte Arbeit zu messen und mit der aufgewandten Arbeit zu vergleichen, wandte Joule[1]) folgenden Apparat an.

Auf einer gusseisernen Axe *aa* (Fig. 56) war eine gusseiserne Scheibe *bb* fest aufgesetzt, so dass sie mit der Axe rotirte; der Rand derselben war

1) *Joule,* Philosophical Transactions for 1850. part I. Krönig's Journal Bd. I.

konisch abgedreht. Vermittels einer Hebelvorrichtung *gcd* konnte die l ausgedrehte gusseiserne Scheibe *e* fest gegen die Scheibe *b* gedrückt w

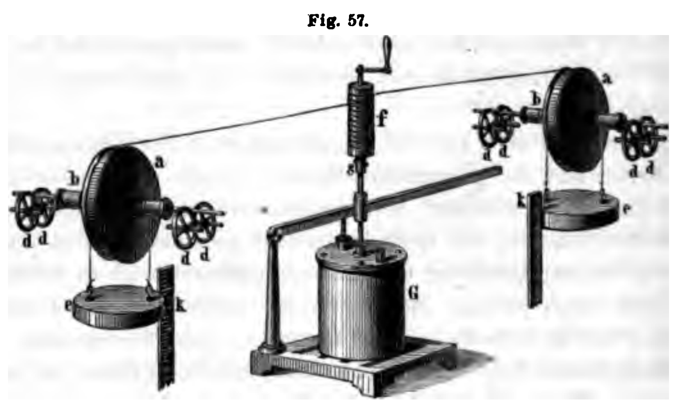
Fig. 56.




Durch die Oeffi der beiden kurze *cd* ging die Axe durch; der Hebe an seinem einen befestigt, so da nur bei *f* nie drücken hatte, Scheibe *e* an *b* f zulegen. Diese richtung wurde in ein gusseisernes, mit Quecksilber gefülltes Gefäss *G* (F eingesetzt, dessen Deckel drei Oeffnungen hatte, eine in der Mitte, wel gleich als oberes Zapfenlager oder Führung für die Axe *aa* diente, eine, die Stange *gc* durchliess, und eine dritte, welche ein Thermometer Quecksilber einzusetzen gestattete.

Dieses Gefäss wurde auf einem hölzernen Tisch aufgestellt (Fi dessen Platte stabgitterförmig bearbeitet war, so dass Gefäss und Holz

Fig. 57.




nur wenig Punkten berührten. Um die Axe *a* und mit ihr die Scheib drehen, war auf die Axe eine hölzerne Walze *f* so aufgesetzt, dass s einem Stift *s* an dieselbe befestigt werden konnte; um die Walze zwei Schnüre gewickelt, durch deren Abziehen die Axe gedreht wurde. Schnüre führten zu zwei Trommeln *a* von circa 30 Cm. Durchmesse 5 Cm. Breite. Dieselben waren genau abgedreht und einander ganz glei waren auf stählernen, mit den hölzernen Walzen *b* versehenen Axen be Diese Axen ruhten auf Frictionsrädern von Messing, *dd*, deren eb stählerne Axen sich in Zapfenlagern von Messing drehten. Letztere wa ein starkes hölzernes Gestell eingelassen, welches unveränderlich fest Wand des Laboratoriums, eines geräumigen Kellers befestigt war.

Diese Trommeln wurden durch Bleigewichte gedreht, welche von Schnüren, die um die Walzen *b* gewickelt waren, getragen wurden, und durch freies Herabsinken die Axe *b* und dadurch die Trommel drehten. Indem nun die Schnüre, welche die Axe des Reibungsapparates mit den Trommeln in Verbindung setzten, auf die Trommeln aufgewunden wurden, wurde der Reibungsapparat gedreht. Die Bleigewichte *e* waren bei den verschiedenen Versuchen verschieden.

Die Versuche wurden nun auf folgende Weise angestellt. Nachdem durch Drehung der Walze *f*, während die Axe des Reibungsapparates festgehalten war, die Bleigewichte in die Höhe gewunden waren, wurde die Walze an der Axe befestigt, und die Temperatur des Quecksilbers in dem gusseisernen Gefässe *G* bestimmt. Man maass dann genau an den getheilten Holzstäben *kk* die Höhe der Gewichte über dem Boden, liess sie herabsinken und so die Scheibe sich drehen, bis die Gewichte nach einem Fallraum von circa 1,6 Meter den Boden des Laboratoriums berührten; sie wurden dann wieder aufgewunden, fallen gelassen und so fort ungefähr 20 Mal. Der Versuch wurde dann mit einer nochmaligen Beobachtung der Temperatur des Quecksilbers im Gefäss *G* geschlossen. Um den Einfluss der Strahlung zu ermitteln, wurde dann ferner vor und nach jedem Versuche der Apparat ruhig stehen gelassen und die allenfallsigen Aenderungen der Temperatur beobachtet, welche in einer ebensolchen Zeit, welche jeder Versuch dauerte, stattfanden.

Wie man sieht, wird hier von den fallenden Gewichten eine gewisse Arbeit geleistet, welche fast ganz dazu verwandt wird, um die beiden Scheiben an einander zu reiben. Indem man nun aus der Grösse der Gewichte und der Höhe des Fallraumes die Arbeit in Kilogrammetern berechnet, welche nothwendig sein würde, um die Gewichte wieder auf dieselbe Höhe zu heben, erhält man die von den Gewichten geleistete Arbeit, und indem man diese nach einigen Correctionen mit der in dem Reibungsapparate erzeugten Wärme vergleicht, kann man die Arbeit berechnen, welche nothwendig ist, um eine Wärmeeinheit zu erzeugen. Indem man nun bei verschiedenen Versuchen den Fallraum oder die Gewichte ändert und aus jedem dann die zur Erzeugung einer Wärmeeinheit nothwendige Arbeit berechnet, liefert die Gleichheit dieses Werthes zugleich den Beweis, dass die erzeugte Wärmemenge der geleisteten Arbeit proportional ist.

Es wird am besten sein, zum vollkommenen Verständniss dieser Versuche einen derselben ganz vollständig mitzutheilen. Wir behalten bei demselben die Joule'schen Maassangaben, engl. Gewicht und Längenmaass, sowie Fahrenheit'sche Grade bei und reduciren das schliessliche Resultat auf unser bisher angewandtes Maass.

Bei einem Versuche betrug das Gewicht des gusseisernen Apparates 44000 Gran, des Quecksilbers in dem Apparate 204355 Gr. Die Bleigewichte mit den Schnüren an den beiden Trommeln betrugen das eine 203026 Gr., das

andere 203073 Gr. Die mittlere Fallgeschwindigkeit der Gewichte war 3,12 Zoll. Jeder Versuch dauerte 38 Minuten.

Die Resultate derselben enthält folgende Tabelle.

| Nr. des Versuches und Ursache der Temperaturänderung | Gesammtfallraum der Gewichte in Zollen | Mittlere Temperatur der Luft | Differenz zwischen dem Mittel aus Spalte 5, 6 u. Spalte 3 | Temperatur des Apparates | | Zu- oder Abnahme der Temperatur des Apparates während des Versuches |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | zu Anfang des Versuches | zu Ende des Versuches | |
| 1. Reibung | 1257,90 | 46,362° | + 2,544° | 46,837° | 50,976° | 4,139° Zun. |
| 1. Strahlung | 0 | 46,648 | + 3,950 | 50,976 | 50,220 | 0,756 Abn. |
| 2. Strahlung | 0 | 47,296 | — 0,455 | 46,730 | 46,935 | 0,223 Zun. |
| 2. Reibung | 1258,97 | 47,891 | + 1,247 | 46,953 | 51,323 | 4,370 Zun. |
| 3. Reibung | 1261,80 | 47,705 | + 1,830 | 47,352 | 51,718 | 4,366 Zun. |
| 3. Strahlung | 0 | 48,547 | + 2,950 | 51,718 | 51,276 | 0,442 Abn. |
| 4. Strahlung | 0 | 47,825 | — 0,044 | 47,756 | 47,807 | 0,051 Zun. |
| 4. Reibung | 1260,35 | 48,385 | + 1,598 | 47,807 | 52,160 | 4,353 Zun. |
| 5. Strahlung | 0 | 48,323 | — 0,248 | 48,009 | 48,142 | 0,133 Zun. |
| 5. Reibung | 1260,15 | 48,833 | + 1,494 | 48,142 | 52,513 | 4,371 Zun. |
| 6. Reibung | 1259,95 | 48,049 | + 1,995 | 47,902 | 52,186 | 4,284 Zun. |
| 6. Strahlung | 0 | 48,632 | + 3,283 | 52,186 | 51,645 | 0,541 Abn. |
| 7. Strahlung | 0 | 50,385 | + 0,240 | 50,053 | 50,237 | 0,184 Zun. |
| 7. Reibung | 1263,13 | 51,018 | + 1,480 | 50,237 | 54,616 | 4,379 Zun. |
| 8. Reibung | 1262,12 | 48,385 | + 1,096 | 47,249 | 51,714 | 4,465 Zun. |
| 8. Strahlung | 0 | 49,199 | + 2,343 | 51,714 | 51,371 | 0,343 Abn. |
| 9. Reibung | 1252,20 | 49,721 | + 2,495 | 50,160 | 54,273 | 4,113 Zun. |
| 9. Strahlung | 0 | 50,338 | + 3,643 | 54,273 | 53,689 | 0,584 Abn. |
| 10. Strahlung | 0 | 48,439 | + 0,821 | 49,271 | 49,250 | 0,021 Abn. |
| 10. Reibung | 1258,70 | 49,690 | + 2,282 | 49,877 | 54,067 | 4,190 Zun. |

Die mittlere Fallhöhe der Gewichte beträgt somit 1260,027 Zoll, und die derselben entsprechende als Mittel aus den 10 Versuchen berechnete Zunahme der Temperatur 4°,303 Fahrenheit. Die Correction für die Strahlung, welche in bekannter Weise aus den obigen Angaben berechnet werden kann, beträgt 0,26455, so dass die Temperaturerhöhung in Folge der Reibung wird 4°,56785.

Der Wasserwerth des Apparates wurde durch einen direkten Versuch bestimmt, indem der ganze Apparat in einem Luftbade um mehrere Grade erhitzt und in einem Wassercalorimeter abgekühlt wurde. Derselbe fand sich gleich 11796,07 Gran. Es waren also in Gran und Fahrenh. Graden entwickelt 4,56785 . 11796,07 Wärmeeinheiten, oder in Fahrenh. Graden und engl. Pfunden

7,69753 Wärmeeinheiten.

Die Arbeit, welche dazu verwandt wurde, berechnet Joule folgendermassen. Die Gewichte, welche fielen, betrugen 406099 Gran. Ein Theil der-

elben wurde verwandt, um die Reibung der Trommeln zu überwinden. Um enselben zu erhalten, wurden die Schnüre in entgegengesetzter Richtung um ine der Walze $f$ gleiche Walze gewunden, so dass, wenn das eine Gewicht sank, das andere aufgezogen wurde, indem bei Drehung der Walze der eine Faden abgewunden, der andere aufgewunden wurde. Es fand sich, dass dann 3005 Gran Uebergewicht zu dem einen oder andern Bleigewichte hinzugefügt, gerade eine gleichförmige Bewegung unterhielt, wenn die Gewichte durch einen Stoss in Bewegung gesetzt waren. Diese 3005 Gr. hielten also gerade der Reibung das Gleichgewicht. Werden davon für die bei diesem Versuche stattfindende Reibung der Walze $f$ in ihren Zapfenlagern 168 Gr. abgezogen, so bleiben für die Reibung der Trommeln 2837 Gr. Ziehen wir diese von dem fallenden Gewichte ab, so bleiben für das auf die Reibung des Gusseisens verwandte Gewicht 403242 Gran.

Da die fallenden Gewichte eine gewisse Geschwindigkeit erhielten, so wurde ein Theil der Arbeit auch dazu verwandt, den Massen der Gewichte diese Geschwindigkeit zu ertheilen, oder ihnen eine gewisse lebendige Kraft zu geben; Joule schätzt diesen Antheil, da er wegen gewisser in der Regulirung des die beiden Scheiben an einander pressenden Druckes begründeten Schwierigkeiten nicht direkt berechnet werden konnte, gleich derjenigen, welche die Gewichte auf eine Höhe von 5 Zoll gehoben haben würde. Wir müssen daher von der Fallhöhe der Gewichte zur Bestimmung der zur Reibung verwandten Arbeit 5 Zoll abziehen; die corrigirte Höhe, durch welche die Gewichte 403242 Gr. wirkten, ist also 1255,127 Zoll, die von ihnen dabei geleistete Arbeit also in Granen und Zollen gleich 403242 . 1255,027, oder in Fusspfunden gleich 6024,757.

Eine geringe Arbeit wurde nun noch dadurch geleistet, dass, wenn die Gewichte auf dem Boden aufstanden, die vorher gespannten Schnüre in Folge der Elasticität sich zusammenzogen; Joule berechnet dieselbe zu 16,464 Fusspfunden, so dass die gesammte Arbeit, welche bei diesem Versuche geleistet war, gleich 6041,221 Fusspfunden war.

Noch eine Correction ist hier anzubringen, indem nicht die ganze Arbeit zur Erzeugung der Wärme verwandt wurde. Durch Reibung der beiden eisernen Platten wird nämlich einmal der ganze Apparat in beträchtliche Erschütterungen versetzt und ferner ein ziemlich kräftiger Ton erzeugt. Die zu diesen beiden Wirkungen verwandte Kraft konnte natürlich nicht zur Reibung und deshalb auch nicht zur Wärmeerzeugung verwandt werden. Vergleichende Versuche ergaben die zu diesen beiden Wirkungen verbrauchte Arbeit gleich 60,266 Fusspfund. Die auf die Reibung reell verwandte Arbeit betrug somit 5980,955 Fusspfund. Da nun die erzeugte Wärmemenge so gross war, dass damit 7,69753 Pfund Wasser eine Temperaturerhöhung von 1° Fahrenh. erfahren, so erhalten wir

$$\frac{5980,955}{7,69753} = 776,997 \text{ Fusspfund.}$$

Das heisst also: wird bei der Reibung zweier fester Körper eine Arbeit aufgewandt, welche 776,997 Pfund 1 Fuss hoch zu heben im Stande ist, so wird dadurch eine Wärmemenge erzeugt, welche 1 Pfund Wasser um 1° Fahrenh. erwärmt. Um nun 1 Pfd. Wasser um 1° C. zu erwärmen, bedarf es, da 1° F. $= \frac{5}{9}$ Grad C.,

$$\frac{9}{5} \cdot 776{,}997 = 1398{,}5946 \text{ Fusspfund.}$$

Um demnach 1 Kilogramm Wasser um 1° C. zu erwärmen, oder um eine Wärmeeinheit in dem von uns gewählten Maasse zu erzeugen, bedarf es in Kilogrammometern

$$1398{,}5946 \,.\, 0{,}3048 = 426{,}29 \; K.M.$$

Eine zweite Reihe von 10 Versuchen, bei welchen das fallende Gewicht 137326 Gr. betrug, und die Fallhöhe 1279,863 Zoll war, lieferte 774,88 Fusspfund, oder für eine Wärmeeinheit nach unsern Maassen

$$425{,}12 \; K.M.$$

Da beide Versuchsreihen denselben Werth liefern, so folgt daraus mit grösster Sicherheit, dass in der That die erzeugte Wärme der aufgewandten Arbeit proportional ist.

Ein noch schönerer Beweis hierfür wird dadurch geliefert, dass ganz derselbe Werth zur Erzeugung von einer Wärmeeinheit durch mechanische Arbeit aus der Reibung der Flüssigkeiten, des Wassers und Quecksilbers gefunden wird. Schon früher hatte Joule gefunden, dass bei dem Durchgange von Wasser durch enge Röhren Wärme erzeugt wurde [1]) und zwar, dass zur Erzeugung von einer Wärmeeinheit 422,45 Kilogrammometer Arbeit erfordert wurden; einen etwas grössern Werth lieferten spätere vorläufige Reibungsversuche [2]). Den zu den genauern Reibungsversuchen [3]) angewandten Apparat zeigt Fig. 58. Er besteht aus einem Schaufelrade von Messing mit 8 Speichen $aa$, welche zwischen 4 Armen $bb$ rotiren. Die Arme $bb$ sind an einem Messinggestell befestigt. Die messingene Axe des Schaufelrades dreht sich leicht, aber ohne zu schwanken, in ihren Lagern $cc$; sie ist bei $d$ durch ein Stück Buxbaumholz unterbrochen, um die Fortleitung der Wärme zu verhindern.

Fig. 58.

Dieser Rotationsapparat wird in einen dem vorhin beschriebenen gleichen Kasten von Kupfer, der mit Wasser gefüllt ist, eingesetzt, und in der vorhin beschriebenen Weise in Rotation versetzt. Um mit Quecksilber zu experimentiren, wurde ein ebensolcher Apparat von Schmiedeeisen in einem Kasten von Gusseisen in Rotation versetzt.

---

1) *Joule*, Philosophical Magazin. Series III. vol. XXIII. 1843.
2) *Joule*, Philosophical Magazin. Series III. vol. XXVII und vol. XXXI.
3) *Joule*, Philosophical Transactions for the year 1850 p. I. Poggend. Ann. Ergänz. IV.

Die hiermit erhaltenen Resultate sind aus der Reibung des Wassers als Mittel aus 40 Versuchen

773,64 Fusspfund für 1° F. = 424,45 *K*. *M*. für 1° C.

Zwei Versuchsreihen über die Reibung von Quecksilber, die eine von 20, die andere von 30 Versuchen, lieferten

773,762 Fusspfund für 1° F. = 424,51 *K*. *M*. für 1° C.
776,303 „ „ 1° „ = 425,91 „ „ „ 1° „

Wie man sieht, stimmen alle diese Werthe fast vollständig überein, sie beweisen also, dass die durch Reibung der festen sowohl als der flüssigen Körper erzeugte Wärme proportional ist der aufgewandten Arbeit.

Für den wahrscheinlich genauesten Werth derjenigen Arbeit, welche eine Wärmeeinheit erzeugt, hält Joule den aus der Reibung des Wassers erhaltenen, welcher nach einigen Correctionen von ihm zu 772 Fusspfund für 1° F. oder zu

423,55 *K*. *M*. für 1° C.

berechnet wird.

Einen von dem vorigen nicht weit abweichenden Werth erhielt Joule aus der Compression der Luft. Er hatte zu dem Ende [1]) in ein Wassergefäss einen kupfernen Behälter und eine Compressionspumpe hineingesetzt, welche in den Behälter Luft einzupumpen gestattete. Nachdem die Temperatur des Wassers vorsichtig bestimmt war, wurde in den kupfernen Behälter Luft bis zu einem Drucke von 22 Atmosphären eingepumpt, und dann vorsichtig die Temperaturzunahme in Folge dieser Operation bestimmt. Dieselbe rührte zum Theil her von der Compression der Luft, zum Theil aber auch von der Reibung des Kolbens in der Pumpe und der Reibung bei dem zu den Temperaturbeobachtungen nothwendigen Umrühren des Wassers. Die von letztern Umständen herrührende Erwärmung wurde durch einen direkten Versuch bestimmt.

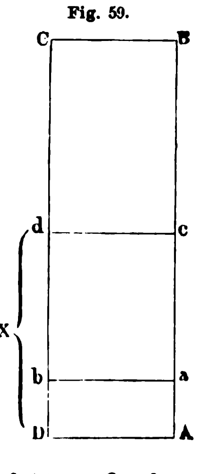


Fig. 59.

Auf diese Weise ergab sich, dass wenn in das Gefäss, welches ursprünglich 136,5 Cubikzoll Inhalt hatte, 2956 Cubikzoll von der dem Drucke einer Atmosphäre, 30,2 Zoll engl., entsprechenden Dichtigkeit eingepresst waren, die in Folge dieser Compression erzeugte Wärmemenge so gross war, dass 13,628 Pfund Wasser durch dieselbe eine Temperaturerhöhung von 1° F. erfuhren. Mit Hülfe des Mariotte'schen Gesetzes berechnet man dann die zu dieser Compression verwandte Arbeit folgendermaassen.

Sei *AB* Fig. 59 ein Behälter von 21,654 Fuss Länge und 11,376 Quadratzoll Querschnitt, so enthält derselbe unter Atmosphärendruck 2956 Cubikzoll,

1) *Joule*, Philosophical Magazin Series III. vol. XXVI. Mai 1845. Krönig's Journal Bd. III.

die Länge von 1 Fuss desselben enthält 136,51 Cubikzoll. Ein Kolben, der luftdicht schliessend die Luft dieses Behälters bis in den Raum $AabD$, der 1 Fuss Höhe haben soll, comprimirte, presst 2956 Cubikzoll von der dem Drucke einer Atmosphäre entsprechenden Dichtigkeit in den Raum von 136,51 Cubikzoll zusammen; die von ihm geleistete Arbeit ist also gleich der zum Einpumpen in den kupfernen Behälter geleisteten Arbeit. Wir haben deshalb nur die bei dieser Compression gleistete Arbeit zu berechnen. Sei deshalb in der Entfernung 1 Fuss vom Boden der Druck des Gases gleich $a$, so ist derselbe nach dem Mariotte'schen Gesetz in einer Entfernung $x$ vom Boden gleich $\frac{a}{x}$. Wird nun der Kolben um $dx$ herabgedrückt, also $x$ um $dx$ kleiner, so ist die Arbeit gleich dem Produkte aus Druck und Weglänge gleich $-\frac{a}{x}\,dx$, worin das negative Vorzeichen geschrieben werden muss, weil bei dieser Compression $x$ um die Grösse $dx$ kleiner wird. Setzen wir nun in diesen Ausdruck für $x$ nach und nach alle Werthe von $x = 21{,}654$ bis $x$ gleich 1, so gibt uns die Summe aller dieser Ausdrücke oder

$$A = -\int_{21,654}^{1} \frac{a}{x}\,dx = -a\int_{21,654}^{1} \frac{dx}{x}$$

die geleistete Arbeit. Wie nun in der Differentialrechnung bewiesen wird, ist

$$\frac{dx}{x} = \log.\,\mathrm{nat.}\,(x + dx) - \log.\,\mathrm{nat.}\,x,$$

somit ist

$$A = -a\,(\log\,\mathrm{nat.}\,1 - \log\,\mathrm{nat.}\,21{,}654) = a\,.\,\log\,\mathrm{nat.}\,21{,}654.$$

In diesem Ausdrucke bedeutet $a$ den Druck, wenn die Luft auf den 21,654. Theil ihres Volumens comprimirt ist, somit den Druck von 21,654 Atmosphären auf 11,376 Quadratzoll. Da nun der Druck der Atmosphäre in englischen Pfunden auf ein Quadratzoll engl. 14,8119 Pfund beträgt, so ist $a = 3648{,}7$, somit

$$A = 11220{,}2 \text{ Fusspfund.}$$

Man erhält daraus für die eine Wärmeeinheit erzeugende Arbeit

$$\frac{11220{,}2}{13{,}628} = 823 \text{ Fusspfund für } 1^0\text{ F.} = 451{,}5\ K\,.\,M \text{ für } 1^0\text{ C.}$$

Als Mittel aus 4 ähnlichen Reihen erhält Joule

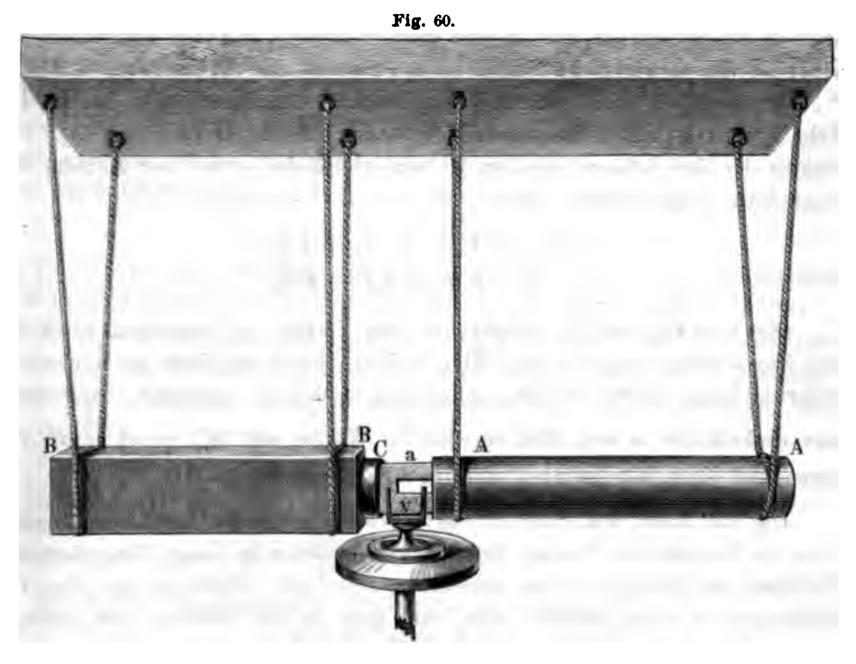
$$798 \text{ Fusspfund für } 1^0\text{ F.} = 437{,}77\ K\,M\,. \text{ für } 1^0\text{ C.}$$

Wenn auch letztere Zahl circa $2\%$ grösser ist als die aus den Reibungsversuchen abgeleitete, so wird man doch in Anbetracht der Schwierigkeit der letztern Versuche, deren Genauigkeit jener der Reibungsversuche unmöglich gleichkommen kann, auch aus dieser Zahl entschieden schliessen dürfen, dass die durch mechanische Arbeit erzeugte Wärme der aufgewandten Arbeit proportional ist.

Ganz dasselbe ergibt sich aus den zahlreichen und mannichfachen Ver-
suchen von Hirn [1]), der theils nach den Methoden von Joule, theils nach andern
Methoden die Arbeitsmenge bestimmte, welche zur Erzeugung einer Wärme-
einheit aufgewandt werden muss. Aus der Reibung des Wassers erhielt er die
Zahl 432 *K*. *M* für 1° C. bei Versuchen in einem Reibungsapparat, welcher
dem von Joule ähnlich war, die Zahl 433 *K*. *M*. für 1° C. bei der Reibung des
Wassers in engen Röhren, durch welche das Wasser mit hohem Drucke hin-
durchgepresst wurde.

Einen mit dem von Joule gefundenen fast identischen Werth erhielt er
aus Stossversuchen, indem er Bleimassen durch einen kräftigen Stoss defor-
mirte. Zu dem Ende wurde ein cylindrischer Eisenblock *AA* Fig. 60, von

Fig. 60.




50 Kilo Gewicht, durch zwei Paar Seile horizontal aufgehängt, so dass er nur
in einer Verticalebene sich parallel seiner Längsaxe pendelnd bewegen konnte.
In seiner Nähe ihm gegenüber war ein prismatischer Steinblock *BB* ebenso an
zwei Paar Stricken aufgehängt, der ein Gewicht von 941 Kilo besass. Das dem
Eisenblock *A* zugewandte Ende *C* des Steinblockes war mit einer Platte von
Schmiedeeisen bedeckt. Zwischen den beiden Blöcken waren cylindrische Blei-
stücke, deren Durchschnitt *ab* zeigt, so aufgestellt, dass wenn die beiden
Blöcke vertical herabhingen, das Bleistück gerade von denselben be-
rührt wurde.

---

1) *Hirn*, Théorie mécanique de la chaleur. II. édition. 1. Theil. p. 54 ff.

Wurde nun der Eisenblock $AA$ auf eine gewisse Höhe gehoben und dann fallen gelassen, so stiess derselbe im Moment, in welchem er die Gleichgewichtslage erreichte, auf das Stück Blei und dadurch mittelbar auf den Steinblock. In Folge dessen wurde das Blei deformirt, und die dazu gebrauchte Arbeit ergab sich aus der beobachteten Hebung des Steinblockes und der Höhe, bis zu welcher der Eisenblock zurücksprang. Ist nämlich die Höhe, bis zu welcher der Schwerpunkt des Eisenblockes über seine tiefste Lage gehoben wurde, gleich $h$, $p$ das Gewicht des Blockes, so ist $ph$ die bei der Hebung geleistete Arbeit, welche er nachher beim Fall, in dem Augenblick, in welchem er in die Gleichgewichtslage tritt, in Form von lebendiger Kraft besitzt. Da der Block in diesem Momente das Blei stösst, so überträgt sich die lebendige Kraft zum Theil in das Blei, welches deformirt wird, sei dieser Betrag $F$, zum Theil in den Steinblock, der um eine gewisse Höhe $h_1$ in Folge dessen gehoben wird; ist das Gewicht des Steinblockes $P$, so ist die dazu verwandte Arbeit $P \,.\, h_1$; zum Theil bleibt die lebendige Kraft in dem Eisenblock, der um die Höhe $h_2$ zurückspringt. Die dieser Höhe entsprechende Arbeit ist $p \,.\, h_2$. Die Summe der drei letzten Arbeiten ist nun gleich der zuerst zur Hebung des Eisenblocks aufgewandten, oder

$$p \,.\, h = F + P \,.\, h_1 + p\, h_1$$
$$F = p\,(h - h_2) - P\, h_1 .$$

Die Arbeitsgrösse $F$, welche uns den Verlust an lebendiger Kraft bei dem Stosse gibt, ist nun in dem Blei, welches durch den Stoss gar keine Veränderung seiner Dichte erfährt, vollständig in Wärme umgesetzt. Bezeichnet man deshalb die in dem Blei entwickelte Wärme mit $W$, so ist $\frac{F}{W}$ die zur Erzeugung einer Wärmeeinheit nöthige Arbeitsmenge.

Um die durch den Stoss erzeugte Wärmemenge zu bestimmen, setzte Hirn im Moment des Stosses einen Sekundenzähler in Gang, hing dann das Bleistück mit Hülfe zweier an demselben befestigter Fäden so auf, dass die Höhlung nach oben gerichtet war, und goss in die Höhlung eine geringe, gewogene Quantität Wasser von $0^0$. Dann wurde in das Wasser das Gefäss eines empfindlichen Thermometers eingetaucht und mit demselben das Wasser gerührt. Dann wurde 4 Minuten nach dem Stosse die Temperatur des Thermometers und gleichzeitig die der umgebenden Luft notirt. Dasselbe geschah nach weitern 4 Minuten. Da bei den geringen hier vorkommenden Erkaltungsgeschwindigkeiten das Newton'sche Erkaltungsgesetz angenommen werden kann, so ist nach der Zeit $x$ vom Augenblick des Stosses an gerechnet, die Temperatur des Bleistückes $t$ gegeben durch die Gleichung

$$t - \alpha = (T - \alpha)\, e^{-v \,.\, x},$$

worin $T$ die Temperatur im Augenblicke des Stosses, $\alpha$ die Temperatur der Umgebung und $v$ die Erkaltungsgeschwindigkeit bedeutet. Nehmen wir nun

als Zeiteinheit die Minute, so ist die nach 4 Minuten beobachtete Temperatur $t_1$ gegeben durch

$$t_1 - \alpha = (T - \alpha)\, e^{-v \cdot 4},$$

die nach 8 Minuten beobachtete

$$t_2 - \alpha = (T - \alpha)\, e^{-v \cdot 8} = (T - \alpha)\, e^{-v \cdot 4} \cdot e^{-v 4} = (t_1 - \alpha)\, e^{-v 4}$$

und aus beiden Gleichungen

$$T = \alpha + \frac{(t_1 - \alpha)^2}{t_2 - \alpha}.$$

Die durch den Stoss in dem Blei entwickelte Wärmemenge ergibt sich dann aus dem Wasserwerth des Bleis unmittelbar, man hat nur den Wasserwerth des Bleis mit der Temperaturdifferenz desselben vor und nach dem Stoss zu multipliciren, und dazu die in das Wasser übergetretene Wärmemenge, das Produkt aus dem Gewichte des Wassers, da dasselbe von $0^0$ bis $T^0$ erwärmt ist, mit $T_1$ zu addiren.

Bei einem Versuche wurde der Schwerpunkt des Eisenblocks $1^m,166$ gehoben, nach dem Stosse sprang er auf eine Höhe $0^m,087$ zurück, und der Steinblock wurde $0^m,103$ gehoben. Daraus ergibt sich

$$F = 280{,}42\ K\,.\,M.$$

Das $2^k,948$ wiegende Bleistück hatte vor dem Stosse die Temperatur $7^0,878$ C., 4 Minuten nach dem Stosse $12^0,1$ C., 8 Minuten nachher $11^0,75$ C., während $\alpha = 8^0,8$ C. war. Daraus ergibt sich $T = 12,49$. In das Innere des Bleistückes war zur Temperaturbestimmung $0^k,0185$ Wasser von $0^0$ gegossen. Damit ergibt sich die erzeugte Wärmemenge aus dem Wasserwerth des Bleis 0,092775

$$W = 0{,}092775\ (12{,}49 - 7{,}878) + 0{,}0185\ .\ 12{,}49 = 0{,}65994$$

und damit das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit

$$\frac{F}{W} = \frac{280{,}42}{0{,}65994} = 424{,}9\ K\,.\,M.$$

Aus 6 ähnlichen Versuchen erhielt Hirn im Mittel die Zahl

$$425\ K\,.\,M \text{ für } 1^0 \text{ C.}$$

Diese Zahl stimmt so nahe mit der von Joule erhaltenen überein, dass sie den schönsten Beweis dafür liefert, dass in der That beim Stoss, wenn er keine Aenderung der Dichtigkeit des gestossenen Körpers bewirkt, die gesammte verlorene lebendige Kraft wieder als Wärme hervortritt, und dass in der That die durch Arbeit erzeugte Wärme der aufgewandten Arbeit proportional ist.

Den Beweis für diesen fundamentalen Satz hat dann Joule noch dadurch vervollständigt, dass er auf verschiedenen indirekten Wegen, welche wir zum Theil im vierten Bande besprechen werden, zu derselben Zahl gelangte[1]), welche auch Bosscha aus der Messung elektromotorischer Kräfte ableitete[2]),

1) *Joule*, Philosophical Magazin. Series III. vol. XXIII.

2) *Bosscha*, Poggend. Ann. Bd. CI. p. 517.

und von welcher die von Quintus Icilius aus der Wärmeentwicklung durch den galvanischen Strom berechnete nicht viel abweicht [1]).

Wir können deshalb aus allen Versuchen den Schluss ziehen, dass in der That mechanische Arbeit in Wärme umgesetzt werden kann, und dass die zur Erzeugung einer Wärmeeinheit nothwendige Arbeit mit jedenfalls sehr grosser Annäherung gleich 423,5 $K.M$ oder in runder Zahl $= 424$ $K.M.$ ist.

## §. 40.

**Umsetzung von Wärme in Arbeit.** An den im vorigen Paragraph bewiesenen Satz, dass Arbeit in Wärme umgesetzt werden kann, schliesst sich nun sofort die Frage, ob auch Wärme in Arbeit umgesetzt werden kann. Finden wir, dass dem so ist, dann muss auch, wenn der Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit richtig ist, bei dieser Umsetzung eine der gewonnenen Arbeitsmenge proportionale Wärmemenge verschwinden, und zwar für je 423,5 Arbeitseinheiten eine Wärmeeinheit.

Dass in der That die Wärme Arbeit leisten kann, folgt schon aus den bisher mitgetheilten Erfahrungen; eine Arbeitsleistung durch die Wärme finden wir bei jeder Ausdehnung der Körper; denn da auf der Oberfläche der Körper der Luftdruck ruht, so muss bei einer Vergrösserung des Volumens der äussere Druck um eine gewisse Grösse zurückgeschoben werden. Es wird somit dadurch eine Arbeit geleistet, welche gleich ist dem Produkte aus der Volumvergrösserung des Körpers und dem auf der Oberfläche des Körpers lastenden äussern Drucke. Das ist indess nicht die einzige Arbeit, die geleistet wird, es kommt dazu bei den festen und flüssigen Körpern noch weiter die Aenderung der Abstände der Moleküle; dass wir diese Aenderung in der That als eine Arbeit bezeichnen müssen, ergibt schon die einfache Ueberlegung, dass wir dieselbe Wirkung durch mechanische Kräfte hervorbringen, dass wir durch Zug oder Druck die Körper ausdehnen oder zusammenpressen können, es folgt aber ebenso aus dem Begriffe der Arbeit, da auch hier die Moleküle den zwischen ihnen thätigen Kräften entgegen bewegt werden müssen, somit auf eine gewisse Weglänge ein Zug ausgeübt werden muss. Es wird somit bei der Ausdehnung aller Körper äussere, und bei jener der festen und flüssigen Körper auch innere Arbeit geleistet. Da wir indess bei der Ausdehnung durch die Wärme immer eine Temperaturerhöhung wahrnehmen, so lässt sich aus dieser nicht schliessen, dass für die Erzeugung der Arbeit eine gewisse Wärmemenge verbraucht wird.

Das ergibt sich aber sofort, wenn man Gase sich ausdehnen lässt; stellt man unter die Glocke einer Luftpumpe ein empfindliches Thermometer, am

---

1) *von Quintus Icilius*, Poggend. Ann. Bd. CI. p. 69. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Bestimmungen für das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit findet sich in den „Fortschritten der Physik im Jahre 1858“, dargestellt von der physikalischen Gesellschaft zu Berlin, und vervollständigt durch seine eigenen Bestimmungen in *Hirn*, Théorie mécanique de la chaleur. II. édition. 1. Theil. p. 71.

besten ein Metallthermometer, so sieht man, wie das Thermometer sinkt, sobald man den Raum unter der Glocke mit dem ausgepumpten Stiefel in Verbindung setzt. Von der Seite des Stiefels her ist dann der Druck vermindert, das Gas strömt in denselben ein, bis die verminderte Elasticität des Gases dem verminderten Drucke gleich ist. Bei dieser Ausdehnung schiebt aber das Gas einen gewissen Druck durch eine gewisse Weglänge zurück, es leistet Arbeit, und dem entsprechend sehen wir seine Temperatur sinken.

Man könnte indess behaupten, dass die Abkühlung, welche wir bei und in Folge der Ausdehnung beobachten, nicht deshalb eintrete, weil mit der Ausdehnung eine Leistung von Arbeit verbunden sei, dass die Wärme also nicht für die Leistung von Arbeit verschwunden sei, sondern dass die Abkühlung andere innere Gründe hätte. Ein einfacher Versuch ist aber im Stande, diese Behauptung zu widerlegen, und strenge zu beweisen, dass in der That die Wärme nur durch die geleistete Arbeit verschwunden ist. Ist das nämlich richtig, so darf keine Wärme verschwinden, wenn man ein Gas in den luftleeren Raum ausströmen lässt, indem dann von dem sich ausdehnenden Gase keine Arbeit geleistet wird.

Dass in der That bei der Ausdehnung der Luft in den luftleeren Raum keine Wärme verschwindet, hat Joule[1]) durch Versuche gezeigt, welche in ähnlicher Weise schon früher Gay-Lussac angestellt hatte. Er füllte ein kupfernes Gefäss, dessen Capacität 134 Cubikzoll betrug, mit Luft von circa 21 Atmosphären Druck und verband dasselbe durch eine mit einem Hahn verschliessbare Röhre mit einem zweiten Gefässe von gleicher Capacität, welches luftleer gepumpt war. Die verbundenen Apparate legte er dann in ein Wassercalorimeter und öffnete dann den Hahn. War das Gleichgewicht im Innern der Gefässe wieder hergestellt, so zeigte das Calorimeter durchaus keine andere Temperaturänderung, als sie in Folge des Einflusses der Umgebung eintrat. Folgende Tabelle enthält einige der Joule'schen Resultate.

| Art des Versuches | Luftdruck | Vol. der compr. Luft in Cub.-Zoll | Temperatur des Zimmers | Temperatur d. Wassers | | Temperatur-Aenderung |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | zu Anfang | am Ende | |
| Strahlung | — | — | 57,0° | 56,085 | 56,103 | 0,018 Zun. |
| Ausdehnung | 30,44 | 2920 | 57,0 | 56,103 | 56,128 | 0,025 Zun. |
| Strahlung | — | — | 62,0 | 61,217 | 61,217 | 0 |
| Ausdehnung | 30,44 | 2910 | 62,1 | 61,222 | 61,232 | 0,010 Zun. |
| Strahlung | — | — | 58,5 | 58,732 | 58,735 | 0,003 Zun. |
| Ausdehnung | 30,44 | 2915 | 58,6 | 58,732 | 58,732 | 0 |
| Strahlung | — | — | 61,3 | 60,508 | 60,518 | 0,010 Zun. |
| Ausdehnung | 30,46 | 3200 | 61,3 | 60,518 | 60,523 | 0,005 Zun. |
| Strahlung | — | — | 58,0 | 58,184 | 58,187 | 0,003 Zun. |
| Ausdehnung | 30,50 | 2880 | 58,3 | 58,190 | 58,190 | 0 |

1) *Joule*, Philosophical Magazin vol. XXVI. Mai 1845. Krönig's Journal Bd. III.

Wie man sieht, hat Joule kein einziges Mal eine Abnahme der Temperatur beobachtet, wie es doch der Fall hätte sein müssen, wenn Ausdehnung der Gase ohne Arbeitsleistung Abkühlung zur Folge hätte; es folgt also aus diesen Versuchen, dass keine Temperaturänderung der Luft eintritt, wenn sie sich in der Weise ausdehnt, dass sie keine mechanische Kraft erzeugt.

Man kann diesen Versuch noch anders auffassen, er ist dann für unsere Behauptung indess ebenso beweisend, wo nicht beweisender; man kann nämlich sagen, dass allerdings in dem ersten Augenblick sich die Luft in den luftleeren Raum ausdehnt, dass dann aber, sobald in das vorher leere Gefäss Luft hinüber geflossen ist, die sich ausdehnende Luft eine gewisse Arbeit durch Compression der übergeflossenen Luft zu leisten hat. Diese Arbeit erzeugt, wie wir vorhin nachgewiesen haben, Wärme; da nun bei diesem Versuche keine Temperaturänderung eintritt, so folgt, dass die sich ausdehnende, Arbeit leistende Luft sich ebenso viel abgekühlt hat, wie die comprimirte Luft sich erwärmt hat; und weiter, dass die sich ausdehnende Luft genau dieselbe Menge Wärme bei der Leistung einer Arbeit verbraucht, wie durch dieselbe aufgewandte Arbeit Wärme erzeugt wird. Wie wir sahen, bedarf es der Aufwendung von 424 Arbeitseinheiten, um eine Wärmeeinheit zu erzeugen; wenn demnach Arbeit durch Ausdehnung eines Gases geleistet wird, so verschwindet für je 424 Arbeitseinheiten eine Wärmeeinheit.

Joule hat für diesen Satz zwei direkte Beweise geliefert; der eine bestand darin, dass er die beiden erwähnten Gefässe in zwei verschiedene Calorimeter einschloss, und wie vorhin aus dem einen die Luft in das andere überströmen liess; es zeigte sich in der That, dass das Calorimeter, in welchem sich die ausdehnende Luft befand, sich um genau ebenso viel abkühlte, wie das andere, in welchem die Luft comprimirt wurde, sich erwärmte.

Der zweite direkte Beweis bestand darin, dass er das in einem Calorimeter befindliche, mit comprimirter Luft angefüllte Gefäss mit einem in einer pneumatischen Wanne stehenden, mit Wasser gefüllten Cylinder in Verbindung setzte, den letztern aus dem Compressionsgefässe mit Luft unter dem Drucke der Atmosphäre füllte, das Volumen der Luft genau maass, und die Temperaturerniedrigung bestimmte, welche das Calorimeter bei dieser Gelegenheit erfuhr. So fand er bei einer Versuchsreihe, dass bei dem Ausströmen von 2723 Cubikzoll Luft bei dem Barometerstande von 30,13 Zoll engl. Quecksilber in der angegebenen Weise 4,085 Wärmeeinheiten (als Einheit 1 Pfund engl. und 1° F. genommen) verbraucht waren. Die geleistete Arbeit ist in diesem Falle gleich derjenigen, welche den auf 1 Quadratzoll lastenden Druck der Atmosphäre um 2723 Zoll zurückschiebt, also gleich 3352 Fusspfund. Für jede verbrauchte Wärmeeinheit ist also eine Arbeit von

$$\frac{3352}{4,085} = 820 \text{ Fusspfund}$$

geleistet worden. In den von uns gewählten Einheiten, Meter, Kilogramm und 1° C. erhalten wir daraus 449,88 Kilogrammometer.

Die ausgedehnteste Benutzung der Wärme zur Arbeitserzeugung geschieht in den Dampfmaschinen, in welchen die Wärme die einzige Triebkraft ist, alle Arbeit, welche geleistet wird, von Wärme herrührt.

Auf die Theorie der Dampfmaschine können wir an dieser Stelle nicht eingehen, wir begnügen uns deshalb mit der Bemerkung, dass auch dort der treibende Dampf, nach den Versuchen von Hirn[1]) eine der gewonnenen Arbeitsmenge proportionale Wärmemenge verliert, und dass nach der Berechnung der Hirn'schen Versuche durch Clausius[2]) jeder verschwundenen Wärmeeinheit die gewonnene Arbeitsmenge

413 Kilogrammometer

entspricht, eine Zahl, welche bei der Schwierigkeit der Beobachtungen an Maschinen von 100 und mehr Pferdekräften, an denen Hirn beobachtete, als so vollkommen übereinstimmend mit den auf andern Wegen erhaltenen Zahlen betrachtet werden muss, dass sie den vollgültigsten Beweis dafür liefert, dass der Verbrauch einer Wärmeeinheit ebenso viel Arbeit liefert, als zur Erzeugung einer Wärmeeinheit aufgewandt werden muss.

Damit ist dann schliesslich unsere Folgerung aus dem Princip der Erhaltung der Kraft, der Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit bewiesen; die in einem Körper vorhandene oder ihm zugeführte Wärme repräsentirt uns darnach eine gewisse Quantität lebendiger Kraft und kann durch dieselbe gemessen werden; ebenso können wir aber auch Arbeit durch die Wärmemenge messen, durch welche sie erzeugt werden kann. Bezeichnet $F$ eine gewisse Arbeitsmenge, $A$ den Wärmewerth der Arbeitseinheit, so ist

$$Q = A F$$

der Wärmewerth der Arbeit $F$, und

$$\frac{Q}{A} = F$$

der Arbeitswerth der Wärmemenge $Q$. Würde man die Arbeit anstatt nach gewöhnlichem mechanischen Maasse, nach Kilogrammometern, durch jene Arbeit messen, welche einer Wärmeeinheit äquivalent ist, also

$$A \,.\, F = W$$

setzen, so gehen obige Gleichungen über in die Form

$$Q = W.$$

Die so gemessene Arbeit nennt Clausius[3]) Werk, und mit dieser Bezeichnung können wir den Satz dahin aussprechen, dass Wärme und Werk einander gleich sind.

---

1) *Hirn*, Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur présentées à la société de physique de Berlin. Colmar 1858. Théorie mécanique de la chaleur. I. Theil. p. 36 ff.

2) *Clausius*, Bericht über die Untersuchung von Hirn, abgedr. in den „Fortschritten d. Physik im Jahre 1855", dargest. von d. physikal. Gesellschaft zu Berlin. 1858.

3) *Clausius*, Abhandl. zur mechan. Wärmetheorie I. p. 283.

## §. 41.

**Folgerungen aus dem Satze der Aequivalenz von Wärme und Arbeit. Ableitung der demselben entsprechenden Gleichungen.** Nachdem wir in den letzten Paragraphen die Wärme als einen Bewegungszustand erkannt und gesehen haben, dass uns eine gegebene Quantität Wärme eine gewisse Arbeitsmenge repräsentirt oder einem gewissen Werk gleich ist, können wir jetzt an die Frage herantreten, welchen Einfluss die Wärme haben kann, wenn sie in einen Körper eintritt. Die Beantwortung dieser Frage wird uns zugleich zeigen, worauf wir bei unsern weitern Untersuchungen über das Verhalten der Körper der Wärme gegenüber unsere Aufmerksamkeit zu richten haben.

Da die Wärme eine bestimmte Form von lebendiger Kraft ist, so wird sie beim Eintreten in einen Körper entweder die in demselben vorhandene lebendige Kraft der Molekularbewegung vermehren oder sie wird eine gewisse Arbeit leisten, oder sie wird beides gleichzeitig thuen, das heisst ein Theil wird die lebendige Kraft der Molekularbewegung vergrössern, und ein Theil in Arbeit umgesetzt werden. Im allgemeinen wird letzterer Fall eintreten, da wir in den meisten Fällen gleichzeitig eine Temperaturerhöhung und eine Ausdehnung der Körper in Folge von Wärmezufuhr beobachten. Die Temperaturerhöhung der Körper ist aber nichts anderes als eine Vermehrung der lebendigen Kraft der Molekularbewegung, und die Ausdehnung ist im allgemeinen mit äusserer Arbeit verbunden, da sich alle Körper unter dem Drucke der Atmosphäre befinden. Neben dieser äussern Arbeit wird aber im allgemeinen beim Eintreten der Wärme in einen Körper auch noch eine innere Arbeit geleistet. Dass bei den festen und flüssigen Körpern schon bei der Ausdehnung eine solche innere Arbeit geleistet werden muss, ergaben bereits die im vorigen Paragraph gemachten Bemerkungen. In einem gegebenen Körper haben bei einer bestimmten Temperatur die Moleküle gewisse mittlere Abstände, das heisst, wenn sie um gewisse Gleichgewichtslagen hin und her schwingen, so haben diese Gleichgewichtslagen gewisse durch die gegenseitigen Anziehungen und Abstossungen bedingte Abstände. Die in den Körper eintretende Wärme vergrössert nun nicht allein die Amplituden der Schwingungen, vermehrt somit nicht nur die lebendige Kraft der Molekularbewegung, sondern vergrössert auch die mittlern Abstände der Moleküle. Da nun die zwischen den Molekülen thätige abstossende Kraft bei einer Entfernung der Moleküle rascher abnimmt als die anziehende, so ist die Vergrösserung der Abstände bedingt durch die Ueberwindung der Anziehungen, somit durch Arbeitsleistung. Ausser dieser kann aber noch eine weitere Arbeit durch Umlagerung der Moleküle geleistet werden, wie sie besonders hervorragend bei dem Uebergange aus dem festen in den flüssigen oder aus diesem in den dampfförmigen Zustand eintritt.

Wir können uns nun für alle Körper einen Zustand der absoluten Ruhe

der Moleküle denken, ein Zustand, den wir nach unserer Auffassung der Wärme als einen wärmelosen bezeichnen müssen. Wird der Körper von da aus auf irgend eine bestimmte Temperatur erwärmt, so hat die Wärme, abgesehen von der äussern Arbeit, einen gewissen Betrag von innerer Arbeit geleistet, indem sie einmal den Molekülen eine gewisse Bewegungsgeschwindigkeit, also eine gewisse lebendige Kraft ertheilt hat, die wir mit $W$ bezeichnen wollen, und indem sie die Moleküle den Anziehungen entgegen auseinandergetrieben oder umgelagert hat. Wir wollen diese letztere Arbeit mit $J$ bezeichnen. Die Summe dieser beiden Arbeiten oder

$$U = W + J$$

ist in dem Körper aufgespeichert, wie die Arbeit, welche wir zur Hebung einer Last aufwenden, in der gehobenen Last vorhanden ist, und wir können sie wenigstens ideell in der Form von Wärme wieder gewinnen, wenn wir den Körper bis zum wärmelosen Zustand abkühlen. Diese Summe $U$ gibt uns einen gewissen innern Kraftvorrath, sie wird deshalb von Kirchhoff[1]) als die Wirkungsfunction, von Thomson[2]) als die mechanische Energie eines Körpers in einem gegebenen Zustande, und von Clausius[3]) kurz als die Energie eines Körpers bezeichnet. Von den beiden Theilen, welche die Energie des Körpers ausmachen, ist die lebendige Kraft $W$ wirklich als Wärme in dem Körper enthalten, Clausius bezeichnet sie deshalb als Wärmeinhalt, während der andere Theil als wirklich geleistete innere Arbeit in dem Körper vorhanden ist, Clausius nennt ihn deshalb den Werkinhalt.

Die Energie eines Körpers ist uns ihrer Grösse nach durchaus unbekannt, da wir die mögliche Zurückführung in den wärmelosen Zustand nicht wirklich vornehmen können; das aber können wir von der Energie eines Körpers aussagen, dass sie durch das Volumen desselben und durch seine Spannung vollständig bestimmt ist. Denn jede Erwärmung eines Körpers bedingt eine Aenderung des Volumens oder der Spannung oder beides zugleich. Bei den festen und flüssigen Körpern tritt in den gewöhnlichen Verhältnissen, wenn sie sich frei ausdehnen, nur eine Veränderung des Volumens ein, aber schon wenn eine Flüssigkeit in einem Gefässe fest eingeschlossen ist, tritt, wenn die Ausdehnung des Gefässes kleiner ist als die der Flüssigkeit, eine starke Vermehrung der Spannung ein. In welcher Weise die Energie von Spannung und Volumen abhängt, wissen wir im allgemeinen nicht, nur für den vollkommenen Gaszustand ist uns durch das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz diese Abhängigkeit gegeben, in welcher Weise, werden wir im nächsten Kapitel zeigen. Um deshalb $U$ in seiner Abhängigkeit von dem Volumen $v$ und der

1) *Kirchhoff*, Poggend. Ann. Bd. CIII. p. 179.

2) *Thomson*, Philos. Magazin. Series IV. vol. IX.

3) *Clausius*, Abhandlungen zur mechanischen Wärmetheorie I. p. 281.

Spannung $p$ eines Körpers darzustellen, müssen wir uns mit der allgemein
Bezeichnung

$$U = f(v, p)$$

begnügen.

Gehen wir nun von einem bestimmten Zustande eines Körpers aus, u
führen ihm eine, zunächst als unendlich klein vorausgesetzte Wärmemenge
zu, so erhält derselbe einen Energiezuwachs $dU$ und ausserdem wird dersel
im allgemeinen eine äussere Arbeit $dL$ leisten. Bezeichnet nun $A$ den Wärm
werth der Arbeitseinheit, also nach Joule in runder Zahl $\frac{1}{424}$, so erhalten w
die Gleichung

$$dQ = A(dU + dL) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad 1)$$

Den Energiezuwachs können wir nun sofort als aus zwei Theilen z
sammengesetzt ansehen, aus dem der Volumvergrösserung $dv$ und aus de
der Druckvergrösserung $dp$ entsprechenden. Denn indem wir $U$ als ei
Function von $p$ und $v$ bezeichnen, setzen wir voraus, dass die eine der beid
Grössen ganz unabhängig von der andern ist, dass wir jede willkürlich ände
können, wie es ja auch der Fall ist. Dann aber ist die Veränderung von
einfach gleich der Summe der beiden Aenderungen, welche es erfahren würd
wenn einmal $p$ ohne $v$, das andere Mal $v$ ohne $p$ sich änderte, oder

$$dU = f(v + dv, p) - f(v, p) + f(v, p + dp) - f(v, p).$$

Bezeichnen wir nun

$$f(v + dv, p) - f(v, p) = \frac{df}{dv} \cdot dv$$

$$f(v, p + dp) - f(v, p) = \frac{df}{dv} \cdot dp,$$

so wird

$$dU = \frac{df}{dv} dv + \frac{df}{dp} dp$$

und setzen wir jetzt

$$\frac{df}{dp} = X, \quad \frac{df}{dv} = Z,$$

so wird schliesslich

$$dU = X\,dp + Z\,dv.$$

Zwischen den beiden Functionen $X$ und $Z$ lässt sich sofort noch ein
Beziehung ableiten, welche sich aus der Art ihrer Entstehung unmittelba
ergibt. Es ist

$$X = \frac{f(v, p + dp) - f(v, p)}{dp}$$

somit eine Function von $p$ und $v$. Lassen wir in dieser jetzt $v$ um $dv$ wachs
und bezeichnen den Zuwachs, welchen $X$ in Folge dessen erfährt, mit $\frac{dX}{dv} dv$
so wird

$$\frac{dX}{dv} = \frac{1}{dv \cdot dp} \left\{ f(v + dv, p + dp) - f(v, p + dp) - f(v + dv, p) + f(v, p) \right\}$$

Ganz in derselben Weise erhalten wir für $\frac{dZ}{dp}$

$$\frac{dZ}{dp} = \frac{1}{dp\,dv}\left\{f(v+dv, p+dp) - f(v+dv, p) - f(v, p+dp) + f(v, p)\right\},$$

somit

$$\frac{dX}{dv} = \frac{dZ}{dp},$$

eine Beziehung, welche wir demnächst zur Ableitung weiterer Gleichungen benutzen werden.

Die äussere Arbeit $dL$ hängt ab von dem äussern Drucke, der auf dem Körper lastet und der Volumänderung des Körpers; für den äussern Druck wollen wir nun stets annehmen, dass er an allen Punkten normal gegen die Oberfläche des Körpers wirke, und dass er in jedem Augenblicke der Spannung $p$ gleich sei, so dass also in jedem Augenblicke Gleichgewicht zwischen dem innern und äussern Drucke sei. Die Betrachtung dieses speciellen Falles genügt für alle von uns noch zu besprechenden Erscheinungen. In dem Falle können wir bei der durch die Zufuhr der unendlich kleinen Wärmemenge $dQ$ stattfindenden unendlich kleinen Ausdehnung $dv$ den Druck $p$ als constant betrachten, und die dann geleistete äussere Arbeit ist gleich dem Produkte aus dem auf der Oberfläche des Körpers lastenden Drucke und der Grösse, um welche dieser Druck zurückgeschoben ist. Bezeichnen wir nun die Oberfläche des Körpers mit $O$, so ist der Druck auf dieselbe, da $p$ der auf der Einheit der Oberfläche lastende Druck ist, gleich $O \,.\, p$; ist nun die Oberfläche des Körpers um die Strecke $ds$ zurückgeschoben, so ist die geleistete Arbeit

$$dL = p \,.\, O \,.\, ds.$$

In diesem Ausdrucke ist nun $Ods = dv$, gleich der Volumvergrösserung des Körpers, und damit

$$dL = p \,.\, dv.$$

Setzen wir die so für $dU$ und $dL$ erhaltenen Werthe in die Gleichung 1) für $dQ$, so wird

$$dQ = A\left\{X\,dp + Z\,dv + p\,dv\right\} \;\ldots.\; 2).$$

Bisher haben wir vorausgesetzt, dass die Wärmezufuhr und die dadurch erzeugte Aenderung des Körpers unendlich klein sei; die Wärmemenge $Q$, welche zu einer endlichen Aenderung erfordert wird, durch welche das Volumen $v_1$ in $v_2$, der Druck $p_1$ in $p_2$ übergeht, erhalten wir nun durch die als Integration bezeichnete Summirung aller der unendlich vielen unendlich kleinen Werthe von $dQ$, welche stetig zufliessend nach und nach im Körper die betreffende Aenderung eintreten lassen. Da nun

$$X\,dp + Z\,dv = dU$$

der jeder Wärmemenge $d\,Q$ entsprechende Energiezuwachs ist, so ist die zur Energieänderung des Körpers nothwendige Wärmemenge gleich der Differenz der Energie im Anfangs- und Endzustand multiplicirt mit $A$, oder

$$A\left\{f(v_2, p_2) - f(v_1, p_1)\right\}.$$

Die zur äussern Arbeit nöthige Wärmemenge ist gleich der Summe aller Werthe $p \,.\, dv$, wenn $v$ von $v_1$ bis $v_2$ und gleichzeitig $p$ von $p_1$ bis $p_2$ wächst, wir können dieselbe bezeichnen

$$A\int_{v_1}^{v_2} p\, dv$$

so dass wir für $Q$ erhalten

$$Q = A\left\{f(v_2, p_2) - f(v_1, p_1)\right\} + \int_{v_1}^{v_2} p\, dv\Big\}.$$

Die letzte Summe in diesem Ausdruck hängt wesentlich davon ab, in welcher Weise die Spannung $p$ sich gleichzeitig mit dem Volumen ändert, und damit hängt die Wärmemenge $Q$, welche dem Körper bei dem Uebergange aus einem Zustande in den andern zugeführt werden muss, wesentlich von dem Wege ab, auf welchem der Uebergang stattfindet. Ein Beispiel wird diesen Unterschied klar hervortreten lassen. Wir denken uns ein Volumen $v_1$ eines unter dem Drucke $p_1$ stehenden Gases, und wir wollen untersuchen, welche Wärmemenge muss demselben zugeführt werden, um es auf das Volum $v_2$ zu bringen, welches ebenfalls unter dem Drucke $p_1$, etwa dem einer Atmosphäre stehen soll. Wir können nun zunächst so verfahren, dass wir das Gas sich frei ausdehnen lassen, also unter constantem Druck, dann ist $p_1$ auf dem ganzen Wege dasselbe, und die äussere Arbeit ist $p_1\,(v_2 - v_1)$. Ist die Anfangstemperatur des Gases $t_1$, die Endtemperatur $t_2$, und nennen wir die der gesteigerten Energie für jeden Temperaturgrad entsprechende Wärmemenge $E$, so ist

$$Q = E\,(t_2 - t_1) + A\,p_1\,(v_2 - v_1)$$

Wir können aber zweitens, indem wir $p$ zunächst stetig abnehmen lassen, das Gas sich bis $v_2$ ausdehnen lassen und dabei so viel Wärme zuführen, dass die Temperatur stets dieselbe $t_1$ bleibt, und dann ohne Volumänderung erwärmen, bis der Druck wieder gleich $p_1$ ist. Während der ersten Ausdehnung ändert sich, da die Temperatur constant bleibt, der Druck nach dem Mariotte'schen Gesetze, so dass in jedem Momente der dem erreichten Volumen $v$ entsprechende Druck gegeben ist aus

$$p \,.\, v = p_1 \,.\, v_1$$

$$p = \frac{p_1 \,.\, v_1}{v}.$$

Damit wird dann

$$\int_{v_1}^{v_2} p\, dv = p_1\, v_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v},$$

also, wie wir schon früher zeigten

$$\int_{v_1}^{v_2} p\, dv = p_1\, v_1 \cdot \log\text{ nat } \frac{v_2}{v_1}.$$

Bei der schliesslichen Erwärmung von $t_1$ auf $t_2$ wird keine Arbeit geleistet; da nun die dem Energiezuwachse entsprechende Wärmemenge dieselbe ist, erhalten wir jetzt die Wärmemenge

$$Q_1 = E(t_2 - t_1) + p_1 v_1 \cdot \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}.$$

Man könnte drittens die Gasmenge bei constantem Volumen auf die Temperatur $t_2$ erwärmen und sie dann bei abnehmendem Drucke unter Zufuhr der zum Constanthalten der Temperatur nöthigen Wärmemenge sich bis zum Volumen $v_2$ ausdehnen lassen. Bei der ersten Erwärmung ist keine äussere Arbeit geleistet, die bei der Ausdehnung geleistete erhalten wir wieder durch Anwendung des Mariotte'schen Gesetzes. Bei Ausfüllung des Volumens $v_2$ hat das Gas die Spannung $p_1$, deshalb ist jetzt während der Ausdehnung

$$p \cdot v = p_1 \cdot v_2$$

$$p = p_1 \cdot v_2 \cdot \frac{1}{v},$$

somit

$$\int_{v_1}^{v_2} p\,dv = p_1 v_2 \int_{v_1}^{v_2} \cdot \frac{dv}{v} = p_1 v_2 \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}$$

und damit

$$Q_2 = E(t_2 - t_1) + p_1 v_2 \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}.$$

In allen drei Fällen ist das Gas durch Zufuhr einer gewissen Wärmemenge von genau demselben Anfangszustand auf genau denselben Endzustand gebracht worden, da aber die zwischen diesen Zuständen liegenden Aenderungen nicht in allen drei Fällen gleich waren, ist die zu der Ueberführung gebrauchte Wärme wesentlich verschieden.

Schreiben wir die Gleichung (2) in der Form

$$dQ = A\,(X\,dp + (Z + p)\,dv)$$

und setzen

$$Z + p = Y$$

$$dQ = A\,(X\,dp + Y\,dv),$$

so erkennt man, dass die zuzuführende Wärmemenge durch die Druck- und Volumänderungen bedingt ist. In dieser Form werden wir die Gleichung öfter vorfinden, in welcher wir dann $X$ und $Y$ als Functionen von $v$ und $p$ aufzusuchen haben, um $dQ$ zu bestimmen. Eine Beziehung zwischen $X$ und $Y$ ergibt sich schon aus der Ableitung derselben. Lassen wir in $Y$ die veränderliche $p$ um $dp$ wachsen, so ist der Zuwachs von $Y$

$$\frac{dY}{dp}\,dp = \frac{dZ}{dp}\,dp + dp$$

$$\frac{dY}{dp} = \frac{dZ}{dp} + 1.$$

Nun ist, wie wir vorhin zeigten,

$$\frac{dX}{dv} = \frac{dZ}{dp},$$

somit

$$\frac{dY}{dp} - \frac{dX}{dv} = 1 \dots . I)$$

eine Gleichung, welche man als die erste Hauptgleichung der mechanischen Wärmetheorie bezeichnet, und welche zuerst von Clausius abgeleitet ist[1]. Man kann sie als den analytischen Ausdruck des Satzes von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit betrachten, indem sie zeigt, dass die einem Körper zuzuführende Wärme nicht allein von der Aenderung des Körperzustandes, sondern auch davon abhängt, ob und welche Arbeit bei dieser Aenderung geleistet worden ist.

Die Bedeutung dieser Gleichung wird hervortreten, wenn wir im nächsten Kapitel die Wirkungen der Wärme auf die Körper experimentell zu untersuchen beginnen.

## §. 42.

**Ableitung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie.** Wir haben bisher aus dem Princip von der Erhaltung der Kraft den Satz abgeleitet, dass einer gegebenen Wärmemenge eine gewisse Arbeit aequivalent oder dass dieselbe einem bestimmten Werk gleich ist; wir haben dann weiter auch den Nachweis geliefert, dass in der That die Wärme auch in Arbeit umgesetzt werden kann, oder dass das der Wärme gleiche Werk gewonnen werden kann. Untersuchen wir nun die Umstände näher, unter welchen wir Wärme in Werk verwandeln können, so zeigt uns die Erfahrung, dass dies nur dann geschehen kann, wenn wir Wärme aus einem wärmern Körper in einen kältern Körper überführen, oder auch allgemeiner ausgedrückt, indem wir Wärme höherer Temperatur in solche niederer Temperatur verwandeln. Es zeigt sich das ganz allgemein; der einfachste Fall einer Verwandlung von Wärme in Werk ist die Ausdehnung der Körper, ja hierauf können wir sämmtliche Arbeitsleistungen der Wärme zurückführen, diese tritt aber im allgemeinen nur ein, wenn wir einem gegebenen Körper Wärme zuführen; allerdings können sich die Körper ohne Wärmezufuhr ausdehnen, wenn man den auf ihnen lastenden Druck vermindert, und auch bei dieser Ausdehnung wird durch Zurückschiebung des Druckes Arbeit geleistet, indess tritt dann stets

---

1) Die erste Hauptgleichung in der Form für Gase und Dämpfe wurde von *Clausius* in seiner ersten Abhandlung Poggend. Ann. Bd. LXXIX abgeleitet, in allgemeiner aber anderer Form wie oben Poggend. Ann. Bd. XCIII, in obigen und verschiedenen andern Formen Poggend. Ann. Bd. CXXV. Abhandlungen zur mechanischen Wärmetheorie. Abhandl. I, IV, IX. Obige Ableitung schliesst sich an die von *Zeuner* in dessen vortrefflichem Buche: „Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, zweite Auflage. Leipzig 1866“.

eine Abkühlung des Körpers ein, es wird Wärme höherer Temperatur in solche niedrigerer Temperatur verwandelt.

Wir werden demnach annehmen dürfen, dass es im Wesen der Wärme begründet ist, dass ihre Umsetzung in Werk nur bei dem Uebergange aus wärmern zu kältern Körpern stattfinden kann; es fragt sich daher, ob zwischen der Menge der umsetzbaren Wärme und der übergehenden Wärme eine bestimmte Beziehung besteht, ob wir die gesammte überfliessende Wärme in Arbeit verwandeln können oder nur einen Theil und welchen Theil.

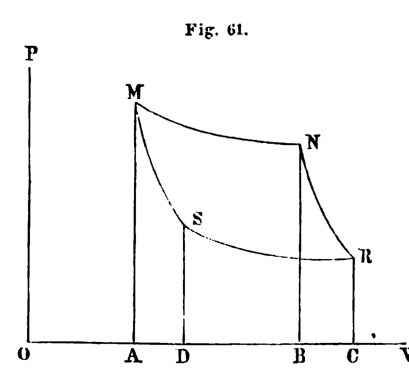
Um diese Frage untersuchen zu können, müssen wir eine solche Form der Umwandlung anwenden, bei welcher lediglich äussere Arbeit geleistet wird, da wir nur diese exakt messen und mit der Wärme, welche bei dem ganzen Vorgange ins Spiel kommt, vergleichen können. Dazu ist es nothwendig, dass wir den Körper, der die Wärme in Werk verwandeln soll, eine solche Reihe von Veränderungen durchlaufen lassen, dass er am Ende derselben wieder genau in demselben Zustande ist wie anfangs, so dass also seine Energie wieder genau denselben Werth hat. Würde dann auch im Laufe des ganzen Processes an einer Stelle ein Theil der zugeführten Wärme zur Vermehrung der Energie gebraucht sein, so würde an einer andern Stelle genau dieselbe Wärmemenge durch eine Verminderung der Energie wieder hervorgetreten sein. Wir können demnach in einem solchen Falle sicher sein, dass sämmtliche gewonnene Arbeit äussere Arbeit ist, und können deshalb dann die gewonnene Arbeitsmenge mit der übergeführten Wärmemenge vergleichen. Gleichzeitig müssen wir den Process so führen, dass dabei die Wärme möglichst günstig verwerthet werde, dass nicht durch Leitung oder Strahlung Wärme nach aussen hin verloren gehe; denn die so verlorene Wärmemenge ist zur Umsetzung der Wärme in Werk nicht erforderlich, sie würde deshalb das Verhältniss der umsetzbaren Wärme zu der ins Spiel tretenden alteriren.

Ein solcher Process ist der von S. Carnot[1]) erdachte einfache Kreisprocess. Denken wir uns die Gewichtseinheit eines vollkommenen Gases, deren Volumen $v_1$ sei, welche unter dem Drucke $p_1$ stehe und deren Temperatur $t_1$ sei. Stelle uns Fig. 61 $OA$ das Volumen dieses Gases und $AM$ die Spannung dieses Gases dar. Die Gasmasse sei gleichzeitig in Verbindung mit einer Wärmequelle, deren Temperatur ebenfalls $t_1$ sei, und die wir uns derartig beschaffen denken, dass wenn auch die Gasmasse ihr Wärme entzieht, doch ihre Temperatur sich nicht ändert. Nun nehme der Druck $p_1$ unendlich wenig ab, so dass das Gas sich ausdehnen kann und diese Abnahme des Druckes dauere fort, stets in der Weise, dass der Druck, der auf dem Gase lastet, nur um unendlich wenig kleiner sei als die Spannung des Gases, bis das Volumen des Gases $v_2$ oder gleich $OB$ Fig. 61 sei, und der Druck auf $p_2$ gleich $BN$ abgenommen habe. Da das Gas Arbeit leistet, welche für die Volumzunahme $dv$ gleich $pdv$ ist,

1) *S. Carnot,* Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance. Paris 1824.

so wird die Ausdehnung im ersten Moment eine Temperaturerniedrigung zur Folge haben, dieselbe wird aber von der Wärmequelle, deren Temperatur $t_1$ ist, sofort ausgeglichen, so dass die Temperatur des Gases constant gleich $t_1$ bleibt.

Fig. 61.




Nachdem das Gas das Volumen $v_2$ erreicht hat, werde es von der Wärmequelle entfernt, und nun lasse man es sich bis zu einem Volumen $v_3$ gleich $OC$ ausdehnen, ohne dass ihm Wärme zugeführt wird, wobei wir gleichzeitig voraussetzen, dass das Gas keine Wärme nach aussen verliere. Bei dieser Ausdehnung nimmt die Spannung des Gases bis auf $p_3 = CR$ ab, und da das Gas auch hier äussere Arbeit leistet, so sinkt seine Temperatur auf $t_2$.

Nun werde das Gas wieder mit einem unendlich grossen Körper in Verbindung gebracht, dessen Temperatur gleich $t_2$ sei, und dann werde es bis zu einem Volumen $v_4$ gleich $OD$ comprimirt. Durch die Compression wird in dem Gase Wärme erzeugt; da aber dasselbe mit dem Körper von der Temperatur $t_2$ in Verbindung steht, so wird die gesammte erzeugte Wärme auf diesen zweiten Körper abgeleitet, und die Temperatur des Körpers bleibt constant. Die Spannung des Gases wächst bei dieser Compression auf $p_4 = DS$ nach dem Mariotte'schen Gesetze.

Das Volumen $v_4$ soll so gewählt sein, dass, wenn wir nach Erreichung desselben den Körper von der Temperatur $t_2$ entfernen und nun das Gas, ohne dass Wärme entweichen kann, auf das Volumen $v_1 = OA$ comprimiren, dass dann auch die Spannung des Gases wieder gleich $p_1$, somit seine Temperatur, welche in Folge der Compression steigt, wieder $t_1$ wird. Dadurch ist das Gas wieder genau in dem frühern Zustande, seine Energie ist genau die anfängliche.

Es ist aber bei diesem Processe Wärme in Arbeit umgewandelt, und die Umwandlung dadurch ermöglicht, dass durch Vermittlung der Gasmasse der ersten Wärmequelle von der Temperatur $t_1$ eine gewisse Wärmemenge entzogen ist, deren nicht in Arbeit verwandelter Theil dann an den Körper von der Temperatur $t_2$ abgegeben ist. Nennen wir die erstere Wärmemenge $Q_1$, die zweite $Q_2$, so fragt es sich jetzt, welche Beziehung besteht für das Verhältniss

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Da wir hier ein vollkommenes Gas voraussetzen, bei welchem nach der Definition dieses Zustandes eine Ausdehnung nicht mit innerer Arbeit verbunden ist, so können wir alle einzelnen Wärmemengen berechnen.

Bei dem ersten Theile unseres Kreisprocesses dehnt sich das Gas bei constanter Temperatur $t_1$ von $v_1$ bis $v_2$ aus, und schiebt dabei den von $p_1$ auf $p_2$ abnehmenden Druck vor sich her; da die Temperatur constant ist, so sind die zusammgehörigen Drucke $p$ und Volumen $v$ nach dem Mariotte'schen Gesetze gegeben durch

$$p \cdot v = p_1 \cdot v_1$$
$$p = p_1 \cdot v_1 \cdot \frac{1}{v},$$

die von dem Gase geleistete äussere Arbeit ist somit

$$\int_{v_1}^{v_2} p\, dv = p_1 v_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = p_1 v_1 \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}.$$

Da nun die Energie des Gases in Folge der Constanz der Temperatur dieselbe ist, so ist die in diesem Theile des Processes zuzuführende Wärmemenge $Q_1$ einfach gleich

$$Q_1 = A \cdot p_1 v_1 \cdot \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1},$$

wenn wie immer $A$ den Wärmewerth der Arbeitseinheit bedeutet.

In ganz ähnlicher Weise erhalten wir den Werth von $Q_2$; derselbe ist gleich der Wärmemenge, welche bei der Compression des Gases von $v_3$ auf $v_4$ bei constanter Temperatur $t_2$ erzeugt ist. Auch hier ist der bei der Compression in jedem Momente aufgewandte Druck gegeben durch

$$p\, v = p_3\, v_3$$
$$p = p_3\, v_3 \cdot \frac{1}{v}.$$

Die in jedem Momente geleistete Arbeit ist, da einer Compression von $dv$, also der Volumzunahme $- dv$ die Arbeit $p \,.\, dv$ entspricht,

$$-\int_{v_3}^{v_4} p\, dv = -p_3 v_3 \int_{v_3}^{v_4} \frac{dv}{v} = p_3 v_3 \log \text{nat} \frac{v_3}{v_4}$$

somit

$$Q_2 = A \,.\, p_3 v_3 \log \text{nat} \frac{v_3}{v_4}.$$

Um die beiden Wärmemengen mit einander vergleichen zu können, müssen wir zunächst die beiden Verhältnisse $\frac{v_3}{v_4}$ und $\frac{v_2}{v_1}$ mit einander vergleichen.

Das Volumen $v_3$ des Gases ist dasjenige, zu welchem $v_2$ sich ausdehnte, als es ohne Wärmezufuhr unter Leistung äusserer Arbeit seine Temperatur von $t_1$ zu $t_2$ erniedrigte. Die gesammte äussere Arbeit wurde deshalb hier durch die Energieverminderung des Gases geleistet. Ist deshalb die Wärmemenge, welche der Energieänderung des Gases bei der Temperaturänderung von $1^0$ entspricht, gleich $E$, so ist die bei einer Temperaturerniedrigung von $t$ auf $t - dt$ in äussere Arbeit verwandelte Wärmemenge gleich $E\, dt$. Ist der der Temperatur $t$ entsprechende Druck des Gases $p$, so ist die bei der Aus-

dehnung des Gases um $dv$ geleistete Arbeit $p\,dv$, wir haben daher die Gleichung

$$E\,dt = A \cdot p\,dv.$$

Bezeichnen wir nun Druck und Volumen unserer Gasmenge bei der Temperatur $0^0$ mit $p_0$ und $v_0$, so sind dieselben bei $t^0$ nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze gegeben durch

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t) = \alpha p_0 v_0 \left(\frac{1}{\alpha} + t\right) = \frac{p_0 v_0}{a} (a + t),$$

somit $p$ in seiner Abhängigkeit von $v$ und $t$

$$p = \frac{p_0 v_0}{a} \cdot \frac{a + t}{v}.$$

Setzen wir diesen Werth von $p$ in unsere Gleichung, indem wir gleichzeitig $\frac{p_0 v_0}{a} = r$ setzen, so wird

$$E\,dt = Ar \cdot (a + t)\,\frac{dv}{v}$$

$$E \cdot \frac{dt}{a + t} = Ar \cdot \frac{dv}{v}.$$

Bilden wir nun auf der linken Seite die Summe aller Werthe von $t_1$ bis $t_2$, auf der rechten aller Werthe von $v_2$ bis $v_3$, so erhalten wir die Beziehung zwischen der Volumänderung von $v_2$ zu $v_3$ und der dabei gleichzeitig stattfindenden Temperaturänderung. Dieselbe wird, wie wir schon häufig sahen,

$$E \cdot \log \operatorname{nat} \frac{a + t_2}{a + t_1} = Ar \cdot \log \operatorname{nat} \frac{v_2}{v_3}$$

oder

$$\frac{a + t_2}{a + t_1} = \left(\frac{v_2}{v_3}\right)^{\frac{Ar}{E}}.$$

Ganz in derselben Weise erhalten wir das Verhältniss $\frac{v_4}{v_1}$, da $v_4$ in $v_1$ übergeht, indem wir das Gas comprimiren ohne dass Wärme zugeführt oder abgeführt wird, bis die Temperatur von $t_2$ auf $t_1$ gestiegen ist, es wird

$$\frac{a + t_2}{a + t_1} = \left(\frac{v_1}{v_4}\right)^{\frac{Ar}{E}}.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt nun

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{v_1}{v_4},$$

somit auch

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}.$$

Damit wird die Wärmemenge

$$Q_2 = A \cdot p_3 v_3 \cdot \log \operatorname{nat} \frac{v_2}{v_1}$$

und damit weiter

$$Q_1 - Q_2 = A\,(p_1\,v_1 - p_3\,v_3)\,\log\text{nat}\,\frac{v_2}{v_1}$$

und

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{p_1\,v_1 - p_3\,v_3}{p_1\,v_1}\,.$$

Dass in der That hier nur die Wärmemenge $Q_1 - Q_2$ in Arbeit verwandelt ist, ergibt sich auch aus einer direkten Berechnung der gewonnenen Arbeit. Die von dem Gase geleistete äussere Arbeit ist Fig. 61 durch die beiden Flächen $AMNB + BNRC$, die in das Gas übertragene Arbeit durch $CRSD + DSMA$ gegeben. Die wirklich hierbei aus Wärme gewonnene Arbeit ist somit durch die Fläche

$$SMNR = AMNB + BNRC - CRSD - DSMA$$

gegeben. Von den 4 Gliedern der rechten Seite, welche die gewonnene Arbeit uns liefern, haben wir das erste und dritte schon bestimmt; es sind

$$AMNB = p_1\,v_1 \int\limits_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = p_1\,v_1 \cdot \log\text{nat}\,\frac{v_2}{v_1}$$

$$CRSA = -\,p_3\,v_3 \int\limits_{v_3}^{v_4} \frac{dv}{v} = p_3\,v_3\,\log\text{nat}\,\frac{v_3}{v_4} = p_3\,v_3\,\log\text{nat}\,\frac{v_2}{v_1}\,.$$

Um das zweite und vierte Glied zu erhalten, müssen wir die Summen

$$\int\limits_{v_2}^{v_3} p\,dv \text{ und } -\int\limits_{v_4}^{v_1} p\,dv$$

aufsuchen, und zu dem Ende das bei dieser Ausdehnung an jeder Stelle stattfindende Verhältniss zwischen $p$ und $v$ bestimmen. Wie wir nun vorhin ableiteten, besteht zwischen $v_2$ und $v_3$ das Verhältniss

$$\frac{a + t_2}{a + t_1} = \left(\frac{v_2}{v_3}\right)^{\frac{Ar}{E}}.$$

Bezeichnen wir nun irgend ein zwischen $v_2$ und $v_3$ liegendes Volumen mit $v$, und die Temperatur, welche das Gas besitzt, wenn es sich von $v_2$ bis $v$ ausgedehnt hat, mit $t$, so muss hiernach zwischen $v_2$ und $v$ die Beziehung bestehen

$$\frac{a + t}{a + t_1} = \left(\frac{v_2}{v}\right)^{\frac{Ar}{E}}.$$

Nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz ist nun

$$p_2\,v_2 = \frac{p_0\,v_0}{a}\,(a + t_1)$$

$$p\,v = \frac{p_0\,v_0}{a}\,(a + t),$$

somit

$$\frac{a+t}{a+t_1}=\frac{p\,.\,v}{p_2 v_2}$$

und darnach

$$p\,v^k = p_2\,v_2^{\,k}$$

wenn wir $\frac{Ar}{E}+1=k$ setzen. Daraus folgt für die dem Volumen $v$ sprechende Spannung $p$

$$p = p_2\,v_2^{\,k}\cdot\frac{1}{v^k}$$

und weiter

$$BNRC=\int_{v_2}^{v_3} p\,dv = p_2\,v_2\int_{v_2}^{v_3}\frac{dv}{v^k}.$$

Der Ausdruck unter dem letzten Summenzeichen ist gleich

$$-\frac{(v+dv)^{-(k-1)}-v^{-(k-1)}}{k-1},$$

wie man unmittelbar erhält, wenn man $(v+dv)^{-(k-1)}$ nach dem bi schen Satze entwickelt, und deshalb ist, wie wir schon mehrfach sahen,

$$p_2\,v_2^{\,k}\int_{v_2}^{v_3}\frac{dv}{v^k}=\frac{p_2\,v_2^{\,k}}{k-1}\left(\frac{1}{v_2^{\,k-1}}-\frac{1}{v_3^{\,k-1}}\right),$$

wofür wir auch schreiben können

$$BNRC=\frac{p_2\,v_2}{k-1}\left\{1-\left(\frac{v_2}{v_3}\right)^{k-1}\right\}.$$

Ganz in derselben Weise erhalten wir für das vierte Glied, unte achtung, dass die der Compression entsprechende Arbeit genau derje gleich ist, welche das Gas bei der Ausdehnung ohne Wärmezufuhr von $v$ $v_4$ geleistet haben würde,

$$DSMA=\int_{v_1}^{v_4} p\,dv=\frac{p_1\,v_1}{k-1}\left\{1-\left(\frac{v_1}{v_4}\right)^{k-1}\right\}.$$

Wie nun schon vorhin gezeigt wurde, ist

$$p_1\,v_1 = p_2\,v_2;\ \left(\frac{v_1}{v_4}\right)^{k-1}=\left(\frac{v_2}{v_3}\right)^{k-1},$$

somit

$$\frac{p_2\,v_2}{k-1}\left\{1-\left(\frac{v_2}{v_3}\right)^{k-1}\right\}=\frac{p_1\,v_1}{k-1}\left\{1-\left(\frac{v_1}{v_4}\right)^{k-1}\right\}$$

oder

$$BNRC = DSMA.$$

Darnach wird die gewonnene Arbeit

$$SMNR = AMNB - CRSA = \{p_1 v_1 - p_3 v_3\} \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}.$$

Die gewonnene Arbeit ist somit in der That gleich dem Arbeitswerthe der Wärmemenge $Q_1 - Q_2$, oder es ist in der That nur diese Wärmemenge in Arbeit umgewandelt worden. Für das Verhältniss dieser Wärmemenge zu derjenigen $Q_1$, welche der Wärmequelle entzogen ist, erhielten wir oben

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{p_1 v_1 - p_3 v_3}{p_1 v_1}$$

oder da

$$p_1 v_1 = p_0 v_0 (1 + \alpha t_1) = \frac{p_0 v_0}{a}(a + t_1); \; p_3 v_3 = \frac{p_0 v_0}{a}(a + t_2),$$

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

wenn wir die von $-a$ gezählte Temperatur mit $T$ bezeichnen. Für die bei diesem Kreisprocess in Arbeit umgewandelte Wärme $q = Q_1 - Q_2$ erhalten wir somit

$$q = \frac{Q_1}{T_1}(T_1 - T_2) \cdot \cdot \cdot \cdot a)$$

oder auch, da, wie man unmittelbar ableitet,

$$Q_2 = \frac{Q_1 T_2}{T_1},$$

$$q = \frac{Q_2}{T_2}(T_1 - T_2) \cdot \cdot \cdot b).$$

Es ergibt sich somit, dass bei einem Kreisprocesse der beschriebenen Art in der That nur ein Theil der der Wärmequelle entzogenen Wärme in Arbeit verwandelt werden kann, und weiter, dass diese in Arbeit umzusetzende Wärme proportional ist der Menge der entzogenen Wärme und ausserdem der Temperaturdifferenz der beiden Wärmequellen, zwischen denen der Uebergang der nicht in Arbeit umgesetzten Wärmemenge stattfand. Nach Gleichung $b)$ können wir diesen Satz auch so aussprechen, dass, wenn durch Vermittlung eines Gases in einem Kreisprocesse der beschriebenen Art Wärme in Arbeit umgewandelt wird, dass dann gleichzeitig eine andere Wärmemenge aus einem wärmern zu einem kältern Körper übergeführt werden muss, und dass das Verhältniss dieser beiden Wärmemengen gleich ist dem Quotienten aus der Temperaturdifferenz der beiden Wärmequellen, zwischen denen der Wärmeübergang stattgefunden und der absoluten Temperatur der Wärmequelle, welche die niedrigste Temperatur besitzt.

Wir können nun zunächst den Nachweis liefern, dass ganz dieselbe Beziehung besteht, wenn wir zur Vollführung eines ebensolchen Kreisprocesses anstatt eines vollkommnen Gases einen beliebigen andern Körper anwenden. Zu dem Ende erinnern wir uns zunächst daran, dass bei dem benutzten Processe das Gas stets nur mit Körpern in Berührung war, welche mit ihm dieselbe Temperatur hatten, und dass der äussere Druck stets der Spannung des Gases

gleich war. Wir können deshalb den angeführten Process genau in umgekehrter Weise ausführen, und es treten dann genau dieselben Wärmemengen wieder auf wie oben, nur wird jetzt Wärme von dem kältern zu dem wärmern Körper übertragen. Denn lassen wir zunächst die Gasmasse ohne Wärmezufuhr sich von $v_1$ auf $v_4$ ausdehnen, bringen es dann mit der Wärmequelle von der Temperatur $t_2$ in Verbindung und lassen es sich auf das Volum $v_3$ bei constanter Temperatur ausdehnen, so nimmt das Gas von der Wärmequelle die Wärmemenge $Q_2$ auf, da es die Arbeit

$$p_3\, v_3 \log \text{nat} \frac{v_3}{v_4} = p_3\, v_3 \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}$$

leistet. Drücken wir dann das Gas wieder, ohne Wärme zu- oder abzuführen, von $v_3$ auf $v_2$ zusammen, so steigt seine Temperatur auf $t_1$, da dieselbe Arbeit, welche das Gas bei der Ausdehnung von $v_2$ auf $v_3$ geleistet hat, jetzt in das Gas übertragen wird. Wird dann das Gas mit der Wärmequelle von der Temperatur $t_1$ in Verbindung gesetzt und bis $v_1$ comprimirt, so dass seine Temperatur constant bleibt, so wird jetzt die Arbeit

$$p_1\, v_1 \cdot \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}$$

in das Gas übertragen, somit in Folge dieser Arbeit dem Gase die Wärmemenge

$$Q_1 = A \cdot p_1\, v_1 \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}$$

mitgetheilt. Diese ganze Wärmemenge fliesst aber, da die Temperatur des Gases sich nicht ändert, in den Körper von der Temperatur $t_1$ ab. Dadurch also, dass wir denselben Kreisprocess in umgekehrter Ordnung vollführen, also effectiv äussere Arbeit aufwenden, entziehen wir einem kältern Körper die Wärmemenge $Q_2$ und führen dem wärmern Körper die Wärmemenge $Q_2 + q$ zu, von der der Antheil $q$ direkt aus der Arbeit gewonnen ist. Das Verhältniss der beiden Wärmemengen $Q_1$ und $Q_2$ ist gegeben durch

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Genau denselben Kreisprocess können wir nun mit irgend einem beliebigen Körper, der auch die Temperatur $t_1$ habe, uns durchgeführt denken, sowohl in der ersten als in der zweiten Reihenfolge, in der ersten Reihenfolge gewinnen wir eine gewisse Arbeit aus Wärme und führen eine gewisse Wärmemenge aus dem wärmern in den kältern Körper über, in der zweiten Reihenfolge führen wir eine gewisse Wärmemenge durch die aufgewandte Arbeit über zu dem wärmern Körper und ausserdem theilen wir dem wärmern Körper die durch die effectiv geleistete Arbeit erzeugte Wärme mit. Wir können den Process jedenfalls so führen, dass die in Arbeit umgesetzte oder aus äusserer Arbeit erhaltene Wärmemenge $q$ dieselbe ist wie bei Anwendung des vollkommnen Gases. Nennen wir die drei Wärmemengen $q$, $Q'_1$, $Q'_2$, wo

$$q = Q'_1 - Q'_2,$$

so können wir die beiden letzten ihrem absoluten Werthe nach nicht bestimmen, dass aber auch jetzt

$$q = \frac{Q'_1}{T_1}(T_1 - T_2) = \frac{Q'_2}{T_2}(T_1 - T_2),$$

oder dass

$$\frac{Q'_1}{T_1} = \frac{Q'_2}{T^2}$$

sein muss, das ergibt sich unmittelbar aus einem von Clausius zuerst ausgesprochenen Grundsatz. Derselbe lautet[1]):

„Es kann nie Wärme aus einem kältern in einen wärmern Körper von selbst übergehen, das heisst ohne dass nicht gleichzeitig damit eine andere damit zusammenhängende Aenderung eintritt".

Die Richtigkeit dieses Grundsatzes ergibt sich aus allen Erfahrungen über die Wärme[2]), überall sehen wir, dass, wenn Körper verschiedener Temperatur zusammenkommen, die Wärme stets nur von dem wärmern zu dem kältern Körper hinüberfliesst, nie aber umgekehrt. Wir haben allerdings bei der Strahlung gesehen, dass sowohl der warme gegen den kalten, als auch der kalte gegen den warmen Körper strahlt, das Resultat dieser zusammengesetzten Strahlung ist aber stets eine Temperatursteigerung des kalten Körpers, also ein Uebergang aus dem wärmern in den kältern Körper, nie umgekehrt. Wir können deshalb diesen Satz als im Wesen der Wärme begründet ansehen.

Nehmen wir nun an, es sei bei Durchführung unseres Kreisprocesses mit einem beliebigen Körper in dem ersten Sinne $\frac{q}{Q'_2} < \frac{q}{Q_2}$, somit auch

$$\frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q'_2}{T_2},$$

so würden wir ohne irgend eine entsprechende Aenderung beliebig viele Wärme aus dem Körper von der Temperatur $t_2$ in den Körper von der Temperatur $t_1$ hinüberschaffen können. Wir hätten nur nöthig, den Kreisprocess mit beiden Körpern nach und nach zu wiederholen, indem wir ihn mit dem vollkommnen Gase in dem einen mit dem andern Körper im umgekehrten Sinne anstellten. Wir wenden das Gas so an, dass wir der Wärmequelle von der Temperatur $t_1$ die Wärmemenge $Q_1$ entziehen, die Wärmemenge $q$ in Arbeit verwandeln und an die Wärmequelle von der Temperatur $t_2$ die Wärmemenge $Q_2$ abliefern. Ist das geschehen, so vollführen wir mit dem zweiten Körper den Kreisprocess in umgekehrter Weise, so dass wir denselben zunächst ohne Wärmezufuhr sich

---

1) *Clausius,* Poggend. Ann. Bd. LXXIX u. XCIII. Abhandlungen zur mechanischen Wärmetheorie. 1. Abtheilung, Abhandl. I. p. 50. Abhandl. IV. p. 134.

2) *Clausius* hat diesen Satz gegen verschiedene Einwürfe, welche näher zu besprechen hier zu weit führen würde, ausführlicher in Poggend. Ann. Bd. CXX, Abhandlungen etc. Abhandl. VII, und in seiner Abhandlung über die Concentration von Wärme- und Lichtstrahlen und die Grenzen ihrer Wirkung Poggend. Ann. Bd. CXXI, Abhandlungen etc. Abhandl. VIII ausführlich begründet.

ausdehnen lassen, bis seine Temperatur $t_2$ geworden, dann ihn bei der constanten Temperatur $t_2$ sich mit Zufuhr der Wärmemenge $Q'_2$ ausdehnen lassen und zuletzt durch Aufwendung von Arbeit den Kreisprocess schliessen. Die effectiv gebrauchte Arbeit ist unserer Voraussetzung nach gleich der im ersten Process, die daraus erzeugte Wärme somit gleich $q$; da der Körper wieder genau in seinem Anfangszustand ist, so hat er die gesammte während des Processes empfangene Wärme an den Körper von der Temperatur $t_1$ abgeliefert. Diese Wärmemenge ist $Q'_2 + q$; da aber

$$\frac{q}{Q'_2} < \frac{q}{Q_2},$$

so ist

$$Q'_2 + q > Q_2 + q$$

oder die Wärmequelle von der Temperatur $t_1$ hat nach Ausführung der beiden Kreisprocesse mehr Wärme als vorher und dieser Ueberschuss

$$Q'_2 - Q_2$$

ist der kältern Wärmequelle entzogen und auf diejenige von höherer Temperatur übertragen. Am Schlusse der beiden Processe sind aber beide Körper ganz genau in demselben Zustande, es ist ferner keine Arbeit gewonnen, keine verloren, sondern die gewonnene Arbeit im ersten Process ist bei dem zweiten wieder aufgewandt. Es würde somit bei der Annahme, dass

$$\frac{q}{Q'_2} < \frac{q}{Q_2},$$

in der angegebenen Weise Wärme aus einem kältern in einen wärmern Körper übergeführt werden können, ohne dass im übrigen die geringste Veränderung eingetreten wäre, was dem Clausius'schen Grundsatze widerspricht. Das Unmögliche eines solchen Transportes leuchtet ebenso ein, wenn man erwägt, dass man diesen Process unendlich oft wiederholen könnte, so dass man schliesslich ohne irgend welche Veränderung die gesammte Wärme von der Wärmequelle niedrigerer Temperatur zu derjenigen höherer Temperatur hinüberschaffen könnte.

Ganz ebenso folgt, dass $\frac{q}{Q'_2}$ nicht grösser sein kann als $\frac{q}{Q_2}$, denn wir kämen dann ganz zu demselben Resultate, wenn wir den beliebigen Körper zur Erzeugung der Arbeit benutzen, die wir aufwenden müssen, um mit Hülfe des Gases die Wärmemenge $Q_1$ der Quelle von der Temperatur $t_2$ zuzuführen.

Wir können somit ganz allgemein den Satz aufstellen, dass bei einem Kreisprocesse der beschriebenen Art, der aus zwei Volumänderungen bei constanter Temperatur und zweien bei constantem Wärmeinhalt besteht, das Verhältniss der erzeugten Arbeit zur übergeführten Wärme nur von der Temperatur beider Wärmequellen, nicht aber von der Natur des vermittelnden Körpers abhängt, dass immer

$$\frac{q}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad \frac{q}{Q_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_2}$$

und somit

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

ist. Schreiben wir letztere Gleichung in der Form

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

oder auch, indem wir die von dem Körper abgegebene Wärme stets mit dem entgegengesetzten Vorzeichen schreiben wie die in den Körper übergehende,

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

so können wir den abgeleiteten Satz auch in der Form aussprechen: „Bei einem Kreisprocesse der beschriebenen Art ist die algebraische Summe der durch die absolute Temperatur, bei welcher sie in den Körper übertreten, dividirten in den Körper eintretenden Wärmemengen gleich 0“. Abfliessende Wärmemengen gelten dabei als negativ eintretende.

In dieser Form ausgesprochen lässt sich nun ohne Mühe zeigen, dass unser Satz nicht nur für den bisher angenommenen, sondern für jeden beliebigen umkehrbaren Kreisprocess gilt; das heisst, durchläuft ein Körper in irgend beliebiger Weise durch Zuführung von Wärme eine Reihe von Zuständen, aber so, dass der äussere Druck dem innern stets gleich, respective nur unendlich wenig davon verschieden ist, und dass der Körper nur mit solchen Wärmequellen in Berührung ist, deren Temperatur der augenblicklichen Temperatur gleich ist, und kommt er dann schliesslich in seinen Anfangszustand zurück, so ist stets die algebraische Summe der durch die absolute Temperatur, bei welcher sie in den Körper übertreten, dividirten in den Körper eintretenden Wärmemengen gleich Null. Bezeichnen wir die bei irgend einer Temperatur $t$ übergehende Wärmemenge mit $dQ$, so ist somit stets

$$\int \frac{dQ}{a+t} = \int \frac{dQ}{T} = 0,$$

wo also die Summe über den ganzen Kreisprocess auszudehnen ist. Man bezeichnet diesen Satz als den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

Um diesen Satz nachzuweisen, denken wir uns zunächst wieder, ein Körper durchlaufe wieder unsern bisher betrachteten Kreisprocess; er sei gegeben durch das Volumen $OA = v_1$, den Druck $AM$ gleich $p_1$, und seine absolute Temperatur sei $T_1$. Er dehne sich zuerst ohne Wärmezufuhr oder Abfuhr aus bis zum Volumen $OB$, wobei sein Druck nach dem durch die Curve $MN$

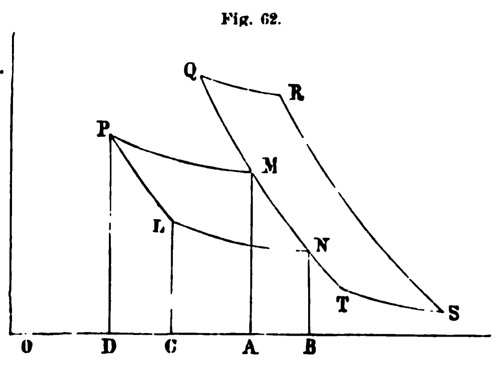


Fig. 62.

dargestellten Gesetze abnimmt. Die Curve $MN$ bezeichnet man mit dem Namen der adiabatischen Curve und nennt dann kurz die ohne Aenderung des Wärmeinhalts stattfindende Ausdehnung, bei welcher der Druck nach jenem Gesetze sich ändert, die Ausdehnung nach der adiabatischen Curve. Man drücke dann den Körper bei der constanten Temperatur $T_2$, welche er bei jener Ausdehnung erreicht hat, zusammen, bis sein Volumen $OC$ ist. Das Gesetz, nach welchem der Druck dann wächst, sei durch die Curve $NL$ dargestellt. Man nennt diese Curve, welche die Druckänderung durch Ausdehnung oder Compression bei constanter Temperatur darstellt, die isothermische Curve, und bezeichnet dann eine Ausdehnung oder Compression bei constanter Temperatur als Ausdehnung auf der isothermischen Curve. Nach Erreichung des Volumens $OC$ bringe man den Körper auf der adiabatischen Curve wieder auf die Temperatur $T_1$, wodurch Volumen und Druck $OD$ und $DP$ werden und lasse den Körper wieder auf der isothermischen Curve $PM$ in seinen frühern Zustand zurückkehren. Sind die bei der Ausdehnung nach $PM$ und der Compression nach $NL$ aufgenommenen und abgegebenen Wärmemengen $Q_1$ und $Q_2$, so ist

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

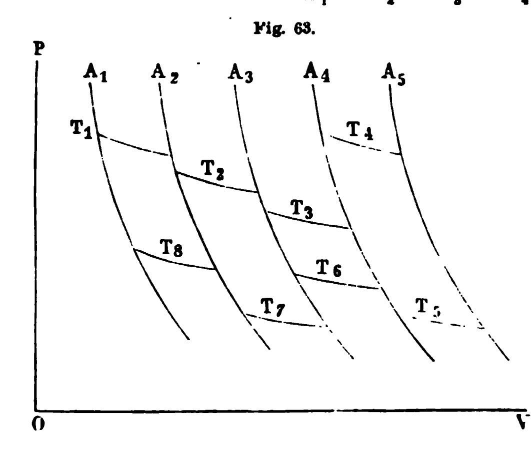
Von $M$ aus lasse man den Körper einen zweiten Kreisprocess durchlaufen, wozu man die adiabatischen Curven $QMNT$ und $RS$ sowie die isothermischen Curven $QR$ und $ST$, welche den Temperaturen $T_3$ und $T_4$ entsprechen sollen, durchlaufen lässt. Sind die auf $QR$ und $ST$ zu- oder abgeführten Wärmemengen $Q_3$ und $Q_4$, so ist auch

$$\frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0.$$

Genau dieselben Wärmemengen $Q_1$, $Q_2$, $Q_3$, $Q_4$ und bei denselben Temperaturen $T_1$, $T_2$, $T_3$, $T_4$ werden aber dem Körper zugeführt, wenn er statt der beiden getrennten Kreisprocesse den zusammengesetzten Kreisprocess, dessen Gang durch $MQRSTNLPM$ dargestellt ist, durchläuft. Für diesen gilt dann

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0.$$

Fig. 63.

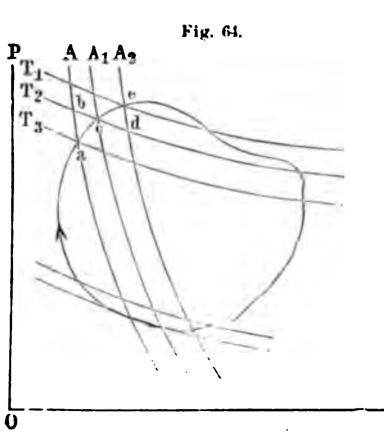



Dasselbe, was für diesen zusammengesetzten Kreisprocess gilt, gilt dann auch für einen beliebig zusammengesetzten, vorausgesetzt, dass alle Ausdehnungen und Compressionen nur nach adiabatischen und isothermischen Curven erfolgen. Stellen also Fig. 63 $A_1$, $A_2$ ... eine Reihe adiabatischer Curven dar und die dazwischen gelegten Linien $T_1$, $T_2$ .... die den verschie-

denen absoluten Temperaturen $T_1$, $T_2$ ... entsprechenden isothermischen Curven, so können wir den Körper einen beliebigen Kreisprocess durchlaufen lassen, vorausgesetzt nur, dass die Druckänderungen immer nur nach einer der adiabatischen oder der isothermischen Curven erfolgen, stets ist, wenn $Q$ die bei irgend einer Temperatur $T$ zugeflossene Wärmemenge darstellt, die Summe aller Werthe $\frac{Q}{T} = 0$.

Hieraus ergibt sich dann weiter, dass unser Satz für jeden beliebigen Kreisprocess gilt, vorausgesetzt indess immer, dass derselbe umkehrbar ist. Denn stellt die geschlossene Curve Fig. 64 einen beliebigen vollständigen Kreisprocess dar, das heisst, gibt uns diese Curve das Gesetz, nach welchem sich bei den vorkommenden Ausdehnungen und Compressionen die innere Spannung unseres Körpers ändert, so kann man sich diese Curve durch unendlich viele unendlich nahe adiabatische Curven $A$, $A_1$, $A_2$, und ebenso durch unendlich viele unendlich nahe isothermische Curven, welche den Temperaturen $T_1$, $T_2$ etc. entsprechen, durchzogen denken. In jedem Punkte der Curve schneiden sich dann eine adiabatische und eine isothermische Curve, so im Punkte $e$ die Curven $A_2$ und $T_1$, in dem dem Punkte $e$ unendlich nahen Punkte $c$ die den beiden ersten Curven unendlich nahen Curven $A_1$ und $T_2$. Anstatt nun den Kreisprocess auf der geschlossenen Curve, können wir uns denselben auf diesen adiabatischen und isothermischen Curven zurückgelegt denken, auf denen die Wärmezufuhr von der wirklich stattgefundenen sich nur um unendlich kleine ausser Acht zu lassende Grössen unterscheidet. Denn denken wir uns $e$ als den Ausgangspunkt des Kreisprocesses, das heisst, ist das dem Punkte $e$ entsprechende Volumen und der zugehörige Druck der Anfangszustand des Körpers, und nimmt dann der Körper durch Fortnahme oder Zufuhr einer gewissen Wärmemenge das dem Punkt $c$ entsprechende Volumen und den zugehörigen Druck an, so unterscheidet sich diese Wärmemenge nur um eine gegen sie selbst unendlich kleine Grösse von derjenigen, welche dem Körper entzogen werden müsste, wenn er nach der adiabatischen Curve erst bis zu dem dem Punkte $d$ entsprechenden Volumen sich ausgedehnt und dann auf der isothermischen Curve $T_2$ von $d$ bis $c$ comprimirt worden wäre. Das Gleiche gilt, wenn wir uns weiter die Veränderungen des Körpers anstatt nach der Curve $ca$ nach der isothermischen Curve $cb$ und der adiabatischen $ba$ erfolgt denken, und so für den ganzen Kreisprocess. Dass in der That der Unterschied der beiden verglichenen Wärmemengen gegen diese selbst unend-

Fig. 64.



lich klein ist, das ergibt sich daraus, dass der Punkt $d$, wie auch $b$ unendlich nahe bei der Curve des wirklichen Kreisprocesses liegen.

Anstatt des wirklichen Kreisprocesses können wir uns somit sämmtliche Veränderungen nach adiabatischen und isothermischen Curven vor sich gegangen denken, und da für einen aus solchen Curven beliebig zusammengesetzten Prozess

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

ist, wenn $dQ$ die in diesem Falle unendlich kleine bei der Temperatur $T$ zugeführte Wärmemenge bedeutet, so folgt, dass dieselbe Beziehung für jeden umkehrbaren Kreisprocess ihre Gültigkeit hat, oder dass bei jedem Kreisprocess die algebraische Summe sämmtlicher zugeführten Wärmemengen, jede einzelne dividirt durch die absolute Temperatur, bei welcher sie zugeführt ist, gleich Null ist.

Die bei einem solchen Kreisprocess gewonnene oder aufgewandte Arbeit ist in Werk ausgedrückt gleich der Differenz der zu- und abgeführten, oder gleich der algebraischen Summe der zugeführten Wärmemengen, wenn wir die abgeführte als negative zugeführte bezeichnen. Ist somit $F$ die gewonnene oder verbrauchte Arbeit, $A$ der Wärmewerth der Arbeitseinheit, so ist

$$A \, . \, F = \int dQ; \; F = \int \frac{dQ}{A} \quad . \quad . \quad 2).$$

so dass die beiden Gleichungen 1) und 2) den umkehrbaren Kreisprocess und gleichzeitig die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie mathematisch darstellen[1]).

1) Der in diesem Paragraphen bewiesene Satz ist von Clausius in die mechanische Wärmetheorie eingeführt worden, als eine Modification des von Carnot vor Kenntniss des Satzes der Aequivalenz von Wärme und Arbeit aufgestellten Satzes, dass das Aequivalent der durch Wärme geleisteten Arbeit in dem Uebergange einer gewissen Wärmemenge aus einem wärmern in einen kältern Körper zu suchen sei, dass somit die geleistete Arbeit der übergeflossenen Wärme und der Temperaturdifferenz der Wärmequellen, zwischen denen der Uebergang stattfindet, proportional sei. Carnot glaubte, dass die Menge der Wärme, welche der Körper bei dem Kreisprocesse aufnehme, gleich der abgegebenen sei, oder dass nach der von uns bei den einfachen Kreisprocessen benutzten Bezeichnung $Q_1 = Q_2$ sei. Nach diesem Satze von Carnot wurde die gewonnene Arbeit, wenn die Wärmemenge $Q$ von der Temperatur $t$ zur Temperatur $t - dt$ übergeht, dargestellt durch

$$dF = \frac{Q}{C} \cdot dt,$$

worin $C$ lediglich eine Function der Temperatur ist, welche mit dem Namen der Carnot'schen Temperaturfunction bezeichnet wird. Clausius wies dann zuerst Poggend. Ann. Bd. LXXIX in seiner ersten Abhandlung zur mechanischen Wärmetheorie nach, dass obige Gleichung, wie im Text gezeigt ist, auch unter der Voraussetzung gültig ist, dass Wärme in Arbeit verwandelt wird, dass man also von dem Carnot'schen Satze nur den ihn nicht wesentlich berührenden Theil, dass die

## §. 43.

**Ableitung der zweiten Hauptgleichung.** Im §. 41 erhielten wir als Gleichung, welche uns die Beziehung zwischen der einem Körper zugeführten Wärmemenge $dQ$, und den Veränderungen, welche im Innern des Körpers und durch Leistung äusserer Arbeit eintreten, darstellt,

$$dQ = A\,(X\,dp + Y\,dv),$$

worin $X$ und $Y$ unbekannte Functionen des Volumens und der innern Spannung sind, zwischen denen aber die Beziehung

$$\frac{dY}{dp} - \frac{dX}{dv} = 1$$

bestand. Schon bei Ableitung dieser Gleichung setzten wir voraus, dass der äussere Druck der innern Spannung immer gleich sei. Mit Hülfe des im vorigen Paragraphen abgeleiteten zweiten Hauptsatzes können wir nun diese Gleichungen umformen und eine weitere Beziehung zwischen den beiden Functionen $X$ und $Y$ erhalten. Da obige Gleichung ganz allgemein gilt, so gilt sie auch für einen vollständigen Kreisprocess. Für einen solchen haben wir aber bewiesen, dass

$$\int \frac{dQ}{T} = 0,$$

somit erhalten wir für einen solchen auch

$$\int A\left(\frac{X}{T}\cdot dp + \frac{Y}{T}\cdot dv\right) = 0.$$

Daraus, dass diese letzte Summe gleich 0 ist, folgt nun aber, dass der unter dem Summenzeichen stehende Ausdruck einfach die Differenz zweier auf einander folgender Werthe irgend einer Function von $v$ und $p$ ist, die sich dadurch von einander unterscheiden, dass das eine Mal $f\,(v + dv,\, p + dp)$, das andere Mal $f\,(v,\, p)$ gesetzt wird. Denn jene Summe ist dadurch Null, dass bei allen Veränderungen die anfänglichen Werthe von $v$ und $p$ genau wieder erreicht werden; sie ist die Summe aller Werthe, welche der Ausdruck unter dem Summenzeichen annimmt, wenn für $X$, $Y$ und $T$ nach und nach alle die Werthe von $v$ und $p$ eingesetzt werden, welche in dem Kreisprocesse vorkommen, von denen der erste aber gleich dem letzten ist.

---

abgegebene Wärmemenge gleich der aufgenommenen sei, fortlassen müsse. Zugleich zeigte Clausius dann, dass die Carnot'sche Temperaturfunction

$$C = A\,(a + t) = A\,.\,T$$

gleich dem Produkte aus dem Wärmewerth der Arbeitseinheit und der absoluten Temperatur sei. Eine weitere Begründung des zweiten Hauptsatzes gab dann *Clausius*, Poggend. Ann. Bd. XCIII u. CXVI. Abhandlungen etc. Abhandl. I, IV, VI.

Die im Text gegebene Ableitung des zweiten Hauptsatzes schliesst sich zum Theil an die von *Verdet* (Théorie mécanique de la chaleur publiée par ses élèves. Paris 1868) und *Zeuner* (Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie. Leipzig 1866) an.

Wir haben nun aber schon mehrfach gezeigt, dass wenn wir unter dem Summenzeichen die Differenz zweier auf einander folgender Werthe irgend einer Function haben, die Summe selbst gleich der Differenz der Werthe ist, welche die Function für den letzten und ersten der Werthe der Veränderlichen annimmt, oder dass

$$\int_{x_1}^{x_2} d\,f(x) = f(x_2) - f(x_1),$$

somit wenn $x_1 = x_2$ ist, die Grenzen dieser Summe also zusammenfallen,

$$f(x_1) - f(x_2) = 0$$

ist. Ist der Ausdruck unter dem Summenzeichen nicht eine solche Differenz, so können wir jene Summe nicht bilden, sie lässt sich dann gar nicht in geschlossener Form darstellen. Wenn wir deshalb wissen, dass jene Summe, sobald die Grenzen zusammenfallen, immer gleich Null ist, welches auch immer sonst der Werth der Grenzen ist, so müssen wir schliessen, dass der Ausdruck unter dem Summenzeichen die Differenz zweier auf einander folgender Werthe einer bestimmten Function, in unserm Falle also einer Function von $v$ und $p$ ist. Wenden wir nun die schon §. 41 angewandte Bezeichnung an, und setzen die Function von $v$ und $p$, für welche der Ausdruck unter dem Summenzeichen die Differenz zweier Werthe ist, in welchen die Veränderlichen $v$ und $p$ um $dv$ und $dp$ sich unterscheiden, gleich $f(v, p)$, so folgt

$$A \cdot \frac{X}{T}\,dp = f(v, p + dp) - f(v, p)$$

$$A \cdot \frac{Y}{T}\,dv = f(v + dv,\ p) - f(v, p)$$

und daraus folgt gerade wie im §. 41

$$\frac{d\left(A\,\frac{X}{T}\right)}{dv} = \frac{d\left(A\,\frac{Y}{T}\right)}{dp}.$$

Um diese Ausdrücke zu bilden, haben wir zu beachten, dass $X$ und $T$ sich um $\frac{dX}{dv}\,dv$ und $\frac{dT}{dv}\,dv$ ändern, wenn sich $v$ um $dv$ ändert, und dass ebenso sich $Y$ und $T$ um $\frac{dY}{dp}\,dp$ und $\frac{dT}{dp}\,dp$ ändern, wenn sich $p$ um $dp$ ändert, während $A$ eine durchaus constante Grösse, der Wärmewerth der Arbeitseinheit ist. Demnach ist

$$\frac{d\left(A\,\frac{X}{T}\right)}{dv} = \frac{A\,\frac{X + dX}{T + dT} - A\,\frac{X}{T}}{dv}.$$

Schreiben wir nun

$$\frac{1}{T + dT} = (T + dT)^{-1} = T^{-1} - T^{-2}\,dT + T^{-3}\,dT^2 \ldots$$

und beachten, dass $dT^2$, $dT \,.\, dX$.. gegen $dT$ und $dX$ selbst unendlich klein sind, so wird

$$\frac{d\left(A\frac{X}{T}\right)}{dv} = \frac{A}{T^2} \cdot \frac{TdX - XdT}{dv}$$

d entsprechend

$$\frac{d\left(A\frac{Y}{T}\right)}{dp} = \frac{A}{T^2} \cdot \frac{TdY - YdT}{dp}$$

ıd indem wir die beiden Ausdrücke gleich setzen

$$T \cdot \frac{dX}{dv} - X\frac{dT}{dv} = T\frac{dY}{dp} - Y\frac{dT}{dp}$$

ler

$$T\left(\frac{dX}{dv} - \frac{dY}{dp}\right) = -\left(Y \cdot \frac{dT}{dp} - X \cdot \frac{dT}{dv}\right).$$

Nach Gleichung I) §. 41 ist nun

$$\frac{dX}{dv} - \frac{dY}{dp} = -1;$$

mit erhalten wir

$$T = Y\frac{dT}{dp} - X\frac{dT}{dv} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{II}).$$

Diese Gleichung, welche uns eine neue Beziehung zwischen den Functionen und $Y$ mit Hülfe der absoluten Temperatur des Körpers, bei welcher die ırmezuführung stattfindet, liefert, bezeichnet man als die zweite Hauptichung der mechanischen Wärmetheorie. Dieselbe gilt für alle Aendeıgen, welche wir in oder an einem Körper durch die Wärme hervorbringen, :ausgesetzt nur, dass dieselben in umkehrbarer Weise erfolgen.

Mit Hülfe derselben können wir deshalb aus unserer ersten Gleichung

$$dQ = A\,(X\,dp + Y\,dv) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad A)$$

e der beiden Functionen $X$ oder $Y$ eliminiren und durch $T$ ersetzen, wo-ch wir in vielen Fällen, wenn $T$ als Function von $v$ und $p$ gegeben ist, Gleichung aufzulösen im Stande sein werden. Aus Gleichung II) folgt nlich

$$Y = \frac{1}{\left(\frac{dT}{dp}\right)}\left(T + X\frac{dT}{dv}\right)$$

l setzen wir diesen Werth in die Gleichung $A$) ein, so wird

$$dQ = A\left\{X\,dp + \frac{1}{\left(\frac{dT}{dp}\right)}\left(T + X\frac{dT}{dv}\right)dv\right\}$$

$$dQ = \frac{A}{\left(\frac{dT}{dp}\right)}\left\{X\left(\frac{dT}{dp}dp + \frac{dT}{dv}dv\right) + T\,dv\right\}.$$

Wie wir nun bereits vorhin erwähnten, ändert sich $T$ um $\frac{dT}{dp}\,dp$, wenn sich m $dp$ ändert, es ändert sich um $\frac{dT}{dv}\,dv$, wenn sich $v$ um $dv$ ändert. Die

Summe beider Aenderungen gibt uns somit die Aenderung von $T$, wenn sich sowohl $v$ um $dv$, als $p$ um $dp$ ändert. Bezeichnen wir diese Aenderung einfach mit $dT$, so wird

$$dQ = \frac{A}{\left(\frac{dT}{dp}\right)} \left\{ X\, dT + T\, dv \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad B)$$

Aus Gleichung II) folgt andrerseits

$$X = \frac{-1}{\left(\frac{dT}{dv}\right)} \left( Y \frac{dT}{dp} - T \right)$$

und setzen wir diesen Werth in $A$) ein, so wird

$$dQ = \frac{A}{\left(\frac{dT}{dv}\right)} \left\{ Y \left( \frac{dT}{dv} dv + \frac{dT}{dp} dp \right) - T\, dp \right\}$$

oder

$$dQ = \frac{A}{\left(\frac{dT}{dv}\right)} \left\{ Y\, dT - T\, dp \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad C)$$

Die drei verschiedenen Formen $A$), $B$), $C$) der Gleichung für $dQ$ werden je nach den gegebenen Grössen und Beziehungen bald die eine bald die andere zur Lösung verschiedener Probleme je nach den gegebenen Grössen bequemer erscheinen.

Wir begnügen uns an dieser Stelle mit der Ableitung dieser in allgemeiner Form nicht übersichtlich physikalisch deutbaren Gleichungen; ihre Bedeutung und die Art ihrer Anwendungen wird in den folgenden Kapiteln hervortreten, in denen wir mit Hülfe derselben eine Reihe von Erscheinungen verstehen werden, welche ohne Benutzung dieser Gleichungen einer exacten Behandlung gar nicht fähig wären [1]).

---

1) Ueber die Entwicklung dieser Gleichungen sehe man die verschiedenen schon erwähnten Abhandlungen von *Clausius*, besonders die Abhandl. Poggend. Ann. Bd. CXXV. Abhandlungen etc. Abhandlung IX (erste der zweiten Abtheilung). Die im Text gegebene Ableitung schliesst sich an an diejenige von *Zeuner*, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie.

# Viertes Kapitel.

## Specifische Wärme.

### §. 44.

### Methode der Mischung zur Bestimmung der specifischen Wärme.

Die aus dem Princip der Erhaltung der Kraft gewonnene Anschauung von der Natur der Wärme als einer gewissen Arbeitsmenge hat uns dahin geführt, die Wirkungen der Wärme in Folge ihres Eintritts in die Körper als Arbeitsleistungen der Wärme aufzufassen und so eine Beziehung zwischen der Menge der zugeführten Wärme und den durch dieselbe hervorgebrachten Wirkungen zu erhalten, welche unter Voraussetzung umkehrbarer Aenderungen durch die Gleichung

$$dQ = A\,(dU + p \cdot dv) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad I)$$

oder eine der Formen $A)$ $B)$ $C)$, welche wir im letzten Paragraphen dieser Gleichung gaben, dargestellt wird.

Es ist jetzt unsere Aufgabe, die verschiedenen Wirkungen, welche die Wärme in den Körpern hervorbringt, näher zu betrachten, und so weit es möglich ist, den Arbeitswerth derselben im einzelnen zu bestimmen. Die Wirkungen der Wärme bei ihrem Eintreten in Körper sind, abgesehen von der mit der Ausdehnung immer verbundenen äussern Arbeit, zunächst die Temperaturerhöhung und die mit derselben stets verbundene Aenderung des Volumens und des Druckes, und dann die Aenderung des Aggregatzustandes. Wir betrachten in diesem Kapitel die erste Gruppe von Aenderungen; die Aenderung des Aggregatzustandes wird Gegenstand des folgenden Kapitels sein.

Um die bei einer Temperaturerhöhung eines Körpers durch die Wärme geleistete innere und äussere Arbeit im einzelnen bestimmen zu können, bedürfen wir nach unsern Gleichungen ausser der Kenntniss derjenigen Beziehungen, welche den augenblicklichen Zustand des Körpers bedingen, Temperatur, Druck und Volumen, der Kenntniss mindestens zweier Grössen, nämlich der Ausdehnung des Körpers bei der Temperaturerhöhung und der Wärmemenge, welche ihm zu dieser Temperaturerhöhung zugeführt wird. Indem wir dann aus ersterer die von dem Körper geleistete äussere Arbeit ableiten, können wir die zur innern Arbeit, zur Vermehrung der Energie verwandte Wärmemenge nach der Gleichung

$$A \,.\, dU = dQ - A\,p\,dv$$

berechnen.

Die Gesetze der Ausdehnung haben wir bereits im ersten Kapitel kennen gelernt, da wir dieselben benutzen mussten, um zu einem Maasse der Temperatur zu gelangen; es erübrigt deshalb, diejenige Wärmemenge zu bestimmen, welche wir den Körpern zur Erzielung einer gewissen Temperaturerhöhung mittheilen müssen, oder nach der §. 14 gewählten Bezeichnung die specifische

Wärme. Wir nannten nämlich §. 14 jene Wärmemenge, welche wir der Gewichtseinheit eines Körpers zuführen müssen, um seine Temperatur um 1° zu erhöhen, seine specifische Wärme oder auch seine Wärmecapacität; das Produkt aus der specifischen Wärme und dem Gewichte des Körpers multiplicirt mit der Anzahl Grade, um welche wir den Körper erwärmen, gibt uns somit diejenige Wärmemenge, welche zu innerer und äusserer Arbeit verwandt diejenigen Zustandsänderungen des Körpers hervorbringt, welche mit der stattfindenden Temperaturänderung verbunden sind.

Als Maass der Wärme setzten wir gleich damals diejenige Wärmemenge fest, welche wir der Gewichtseinheit Wasser zuführen müssen, um dieselbe um 1° oder strenger, um dieselbe von 0° bis 1° zu erwärmen. Aus dem so festgesetzten Maasse der Wärme ergab sich dann auch sofort das Princip einer Methode zur Bestimmung der specifischen Wärme, der sogenannten Mischungsmethode. Nach derselben erwärmt man eine bekannte Gewichtsmenge des zu untersuchenden Körpers bis zu einer genau bestimmten Temperatur, taucht ihn in eine gewogene Quantität Wasser, dessen Temperatur man bestimmt hat, und beobachtet dann die Temperatur des Wassers, wenn die Temperaturen des Körpers und des Wassers genau dieselben geworden sind. Würde dann nur das Wasser eine Temperaturerhöhung erfahren, somit die gesammte von dem erwärmten Körper abgegebene Wärmemenge in das Wasser übergegangen sein, so hätte man nur das Produkt aus dem Gewichte und der Temperaturerhöhung des Wassers durch das Produkt aus dem Gewichte und der Temperaturerniedrigung des Körpers zu dividiren, um die specifische Wärme des Körpers zu erhalten. Das ist indess nicht der Fall, sondern die von dem erwärmten Körper abgegebene Wärme hat ausserdem das Gefäss, in welchem das Wasser sich befindet, und das zur Temperaturbestimmung dienende Thermometer erwärmt, und die dazu verbrauchte Wärme muss in Rechnung gezogen werden. Ist das Gewicht des erwärmten Körpers gleich $p$, seine Temperatur vor dem Eintauchen gleich $T$, die dem Körper und dem Wasser gemeinschaftliche Temperatur am Ende des Versuchs gleich $t$, so ist, wenn wir die specifische Wärme des Körpers mit $c$ bezeichnen, die von dem Körper abgegebene Wärmemenge

$$p \cdot c\,(T - t).$$

Bezeichnen wir das Gewicht des zu dem Versuche benutzten Wassers mit $P$, seine Temperatur vor dem Eintauchen des Körpers mit $\vartheta$, so ist die zur Erwärmung des Wassers verbrauchte Wärme

$$P\,(t - \vartheta).$$

Genau dieselbe Temperaturerhöhung von $\vartheta$ auf $t$ haben das Gefäss, in welchem das Wasser sich befindet und das Thermometer erfahren; ist demnach $\pi$ das Gewicht des Gefässes, $\varkappa$ seine Wärmecapacität, so ist die zur Temperaturerhöhung des Gefässes gebrauchte Wärmemenge gleich

$$\pi \cdot \varkappa\,(t - \vartheta).$$

Ist das Gewicht des Glases des Thermometers gleich $\pi'$, des Quecksilbers gleich $\pi''$, die Wärmecapacität des Glases gleich $\varkappa'$, des Quecksilbers gleich $\varkappa''$, so ist die zur Temperaturerhöhung des Thermometers erforderliche Wärmemenge gleich

$$(\pi' \cdot \varkappa' + \pi'' \varkappa'')\,(t - \vartheta).$$

Wir haben demnach zwischen der vom Körper abgegebenen und der vom Calorimeter aufgenommenen Wärmemenge die Gleichung

$$p \cdot c\,(T - t) = (P + \pi \varkappa + \pi' \varkappa' + \pi'' \varkappa'')\, t - \vartheta)$$

und daraus

$$c = \frac{P + \pi \varkappa + \pi' \varkappa' + \pi'' \varkappa''}{p} \frac{t - \vartheta}{T - t}.$$

Zur Bestimmung der Wärmecapacität des zu untersuchenden Körpers bedarf man daher ausser den durch diesen Versuch gegebenen Grössen noch der Kenntniss der drei Wärmecapacitäten der Gefässsubstanz, des Glases und des Quecksilbers. Dazu bedarf es dreier eben solcher Versuche, indem man ganz in derselben Weise erstens ein Gewicht $p'$ des Körpers eintaucht, aus dem das Gefäss des Calorimeters besteht. Dann erhalten wir die Gleichung

a) ..... $p' \cdot \varkappa\,(T - t) - \pi \cdot \varkappa\,(t - \vartheta) = (P + \pi' \cdot \varkappa' + \pi'' \varkappa'')\,(t - \vartheta)$.

Darauf taucht man wieder in derselben Weise ein Gewicht $p''$ Glas ein, von derselben Sorte, aus welchem das Thermometer hergestellt ist, und macht dieselben Beobachtungen; wir erhalten dann die Gleichung

b) ..... $p'' \cdot \varkappa'\,(T - t) - \pi' \cdot \varkappa'\,(t - \vartheta) = (P + \pi \varkappa + \pi'' \varkappa'')\,(t - \vartheta)$.

Schliesslich verfährt man ebenso mit einem Gewichte $p'''$ Quecksilber und man erhält

c) .... $p''' \cdot \varkappa''\,(T - t) - \pi'' \varkappa''\,(t - \vartheta) = (P + \pi \varkappa + \pi' \varkappa')\,(t - \vartheta)$.

Die drei Gleichungen a) b) c) gestatten nun, die drei Unbekannten $\varkappa$, $\varkappa'$, $\varkappa''$ zu berechnen, da ausser diesen in denselben alles bekannt ist. Mit den so bestimmten Werthen erhält man dann die specifische Wärme des zu untersuchenden Körpers. Sind so einmal die specifischen Wärmen der Theile des Calorimeters bekannt, so bestimmt man ein für allemal die Summe

$$\pi \varkappa + \pi' \varkappa' + \pi'' \varkappa'' = \Pi$$

und erhält dann die specifische Wärme $c$ irgend eines Körpers nach einem wie vorhin angestellten Versuche aus der Gleichung

$$c = \frac{(P + \Pi)\,(t - \vartheta)}{p\ (T - t)}.$$

Die so bestimmte Summe $\Pi$ bezeichnet man gewöhnlich als den Wasserwerth des Calorimeters und Thermometers, indem diese Summe uns jene Wassermenge liefert, welche durch dieselbe Wärmemenge die gleiche Temperaturerhöhung erfährt, wie das Calorimeter und Thermometer.

Bei der Entwicklung der Gleichung für $c$ ist vorausgesetzt, dass sämmtliche von dem erwärmten Körper abgegebene Wärmemenge in das Wasser des

Calorimeters übergetreten sei und dessen Erwärmung bewirkt habe. Das ist indessen im allgemeinen nicht der Fall, sondern sobald die Temperatur des Calorimeters höher ist als diejenige der Umgebung, strahlt dasselbe Wärme aus, und in Folge dessen steigt die Temperatur desselben nicht so hoch, als sie der von dem Körper abgegebenen Wärmemenge entsprechend steigen müsste. Es ist deshalb nothwendig, diese von dem Calorimeter abgegebene Wärmemenge zu bestimmen und mit in Rechnung zu ziehen. Bezeichnen wir die dem Calorimeter durch eine der abgegebenen gleiche Wärmemenge gegebene Temperaturerhöhung mit $C$, so würde ohne Abgabe jener Wärme die Temperatur des Calorimeters auf $t + C$ gestiegen sein, oder die von dem Körper bei der Abkühlung von $T$ auf $t$ abgegebene Wärmemenge würde das Calorimeter von $\vartheta$ auf $t + C$ Grade erwärmt haben, oder es ist

$$p \cdot c\,(T - t) = (P + \Pi)\,(t + C - \vartheta)$$

und damit

$$c = \frac{(P + \Pi)\,(t + C - \vartheta)}{p\,(T - t)}.$$

Wenn bei einem Versuche die Temperatur des Calorimeters niedriger ist als diejenige der Umgebung, so nimmt dasselbe Wärme von der Umgebung auf, die Temperatur steigt also höher, als der von dem Körper abgegebenen Wärme entspricht; in dem Falle ist die zuletzt eingeführte Correctionsgrösse $C$ negativ zu setzen.

## §. 45.

**Ausführung der Versuche nach der Mischungsmethode.** Nach der im vorigen Paragraphen im allgemeinen angedeuteten Methode wurde wahrscheinlich zuerst von Black [1]), in der ausgedehntesten Weise aber von Wilke [2]) und Crawford [3]) die specifische Wärme einer grossen Anzahl von Körpern bestimmt. Indess können die ältern Resultate nicht als zuverlässig gelten, da diese Methode, so einfach sie im Princip ist, zur Ausführung genauer Versuche grosse Schwierigkeiten bietet. Erst die neuern Versuche von Dulong und Petit [4]), Neumann, Regnault, Kopp u. a. können auf die erreichbare Genauigkeit Anspruch machen. Es ist nämlich einigermaassen schwierig, genau die Temperatur $T$ des Körpers im Moment des Eintauchens, ferner die Temperatur $t$ zu bestimmen, welche dem Wasser und dem Körper gemeinschaftlich ist, und schliesslich die Temperaturcorrection $C$ zu berechnen.

Wir wollen hier die Versuchsanordnung von Regnault, Neumann und

1) *Black.* Man sehe Fischer, Geschichte der Physik. Bd. VII. p. 380.

2) *Wilke,* ebendort p. 375 ff. Neue Abhandl. der Schwedischen Akademie Bd. II.

3) *Crawford.* Fischer, Gesch. d. Phys. Bd. VII. p. 382.

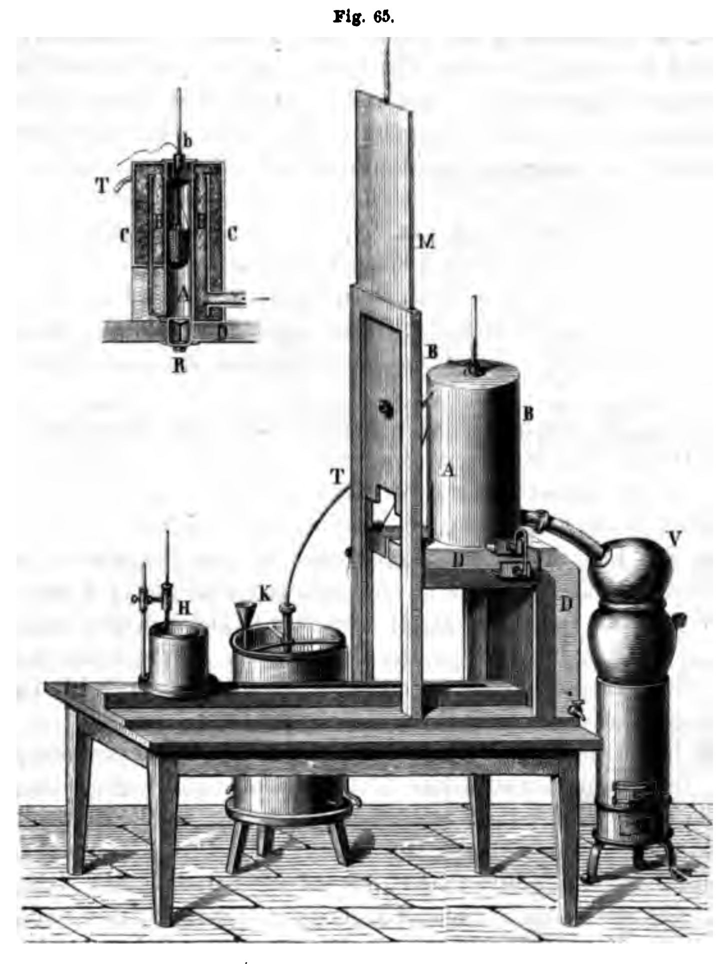
4) *Dulong* u. *Petit,* Ann. de chim. et de phys. T. VII. Schweigger's Journal Bd. XXV.

p beschreiben, welche nicht allein von diesen, sondern auch von andern sikern zu ihren Versuchen benutzt worden sind.

Der Apparat von Regnault[1]) zerfällt in zwei Theile, in den Apparat zur ärmung des zu untersuchenden Körpers und das Calorimeter.

Die zu untersuchende Substanz wurde, als mehr oder weniger grosse ke, in ein Körbchen von sehr feinem Messingdraht gelegt, dessen Ge-

Fig. 65.




it immer nur einen sehr kleinen Bruchtheil von dem Gewichte der Sub-z ausmacht. Die Körbchen wurden von irgend einem Drahtnetz verfertigt

1) *Regnault,* Ann. de chim. et de phys. T. LXXIII. Poggend. Ann. Bd. LI. er hat Regnault die Heizvorrichtung, jedoch nicht wesentlich modificirt. Ann. de ı. et de phys. III. Série. T. LXIII. In der letztern Form ist der Apparat in vor-licher Ausführung von L. Golaz, Rue des fossées St. Jaques 24. Paris, zu be-en.

und dann in Salpetersäure gelegt, bis sie hinreichend leicht waren. In der Axe des Körbchens befindet sich ein kleiner Cylinder von Drahtnetz, in welchem, während die um den Cylinder herumgelegten Stücke der Substanz erhitzt werden, sich das Gefäss eines Thermometers befindet. Um die Substanz auf die gewünschte Temperatur zu bringen, hängt man sie in den Wärmeapparat $ABB$ Fig. 65. Derselbe besteht (siehe die Nebenfigur) aus drei concentrischen Hüllen von Weissblech. In dem mittlern Cylinder $A$ hängt das Körbchen an Seidenfäden; das Gefäss eines grossen Thermometers, dessen Stiel aus $A$ hervorragt, befindet sich in dem innern Cylinder des Körbchens. In dem ringförmigen Raum $B$ lässt man beständig einen Strom Wasserdampf herumkreisen, der von dem Dampfkessel $V$ geliefert wird. Der Dampf tritt dann wie bei den Siedegefässen zur Bestimmung des Siedepunkts in den äussern ringförmigen Raum $CC$, um zu verhindern, dass der Cylinder $A$ sich abkühlt. Er verlässt schliesslich den Apparat durch das Rohr $T$, welches zu dem im Kühlgefäss $K$ liegenden Schlangenrohr führt.

Der Cylinder $A$ ist oben durch einen Stöpsel von Weissblech $b$ verschlossen, durch welchen der Stiel des Thermometers hindurchgeht, welches die Temperatur der im Körbchen befindlichen Substanz anzeigt. Unten ist der Cylinder offen.

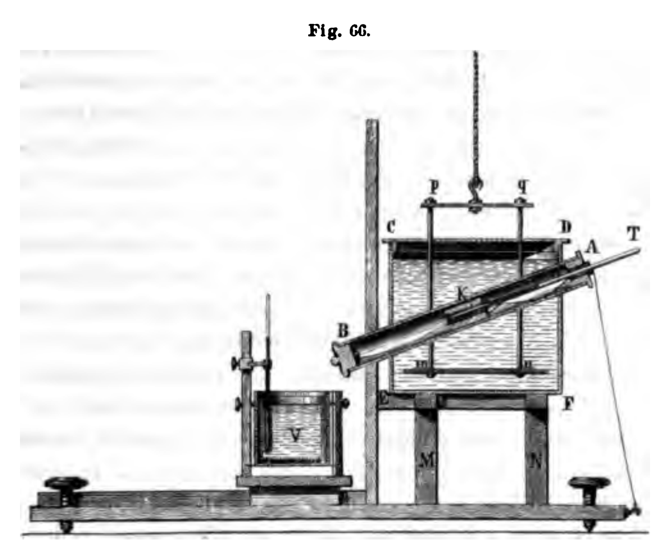
Der zur Erwärmung dienende Apparat wird von einem knieförmigen Gefässe $D$ von Weissblech getragen, welches mit Wasser gefüllt ist, das durch oftmalige Erneuerung auf der Temperatur der umgebenden Luft gehalten wird. Diese Einrichtung ist getroffen, damit das Calorimeter $H$, wenn es unter den Erwärmungsapparat geschoben ist, um die erhitzte Substanz aufzunehmen, keine Wärme durch Strahlung von oben oder von dem Dampfkessel $V$ erhalte. Das Gefäss $D$ hat unter dem Cylinder $A$ eine kreisförmige Oeffnung von dem Durchmesser des Cylinders $A$, welche während der Erhitzung der Substanz verschlossen gehalten wird durch eine hohle Kappe $R$, deren oberer Deckel den Cylinder $A$ unten verschliesst.

Der beschriebene Apparat gestattet die zu untersuchenden Körper nur auf eine Temperatur von etwa 100° C. zu erhitzen. Um die specifische Wärme auch bei andern Temperaturen bestimmen zu können, wandte Regnault später einen etwas anders eingerichteten Heizapparat an [1]). Derselbe bestand (Fig. 66) aus einem länglichen Gefässe $CDEF$, das auf einem Gestelle $MN$ steht; durch dasselbe geht ein Messingcylinder $AB$ geneigt so hindurch, dass seine beiden offenen Enden ausserhalb münden. In die Mitte dieses Rohres wird die Substanz gebracht, welche einer bestimmten Temperatur ausgesetzt werden soll. Dieselbe wird in Form von grössern Stücken an zwei Seidenfäden befestigt, welche durch die Röhre hindurchgehen und von den sie verschliessenden Stöpseln gehalten werden. Das Thermometer $T$, dessen Gefäss sich unmittelbar

1) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Série. T. XLVI. Poggend. Ann. Bd. XCVIII.

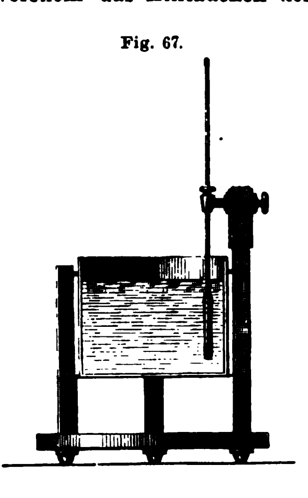
ei der zu erwärmenden Substanz befindet, ist mittels eines Stopfens in dem Deckel *A* befestigt. Man füllt je nach der Temperatur, welche man der Substanz ertheilen will, das Gefäss *CDEF* mit Wasser von bestimmter Temperatur oder mit gestossenem Eis oder einer Kältemischung.

Fig. 66.




Das Calorimeter *H* Fig. 65, *V* Fig. 66, von welchem Fig 67 eine etwas rössere Abbildung im Durchschnitt zeigt, in welchem das Eintauchen der ubstanz im Wasser geschieht, ist von höchst ünnem Messingblech verfertigt und auf der ussenwand sorgfältig polirt. Es wird von zwei ekreuzten und straff gespannten Seidenfäden etragen, welche direkt an einem Holzschlitten der an der Wand eines ebensolchen nur etwas eitern Gefässes befestigt sind, welches dann as Calorimeter rings umgibt, so dass zwischen en Wänden beider Gefässe sich eine Luftschicht on etwa 1cm Dicke befindet. Der Schlitten begt sich in einer in den Tisch, auf welchem r ganze Apparat steht, eingeschnittenen Fuge. ei der Mengung steht er seitwärts von dem wärmungsapparat und ist von demselben noch rch ein verticales Brett getrennt. Dieses Brett Fig. 65 wird in die Höhe gezogen, wenn das Calorimeter zur Aufnahme r erwärmten Substanz unter den Heizapparat geschoben wird. Bei dem pparat Fig. 66 ist es ein für allemal fest.

Fig. 67.



In dem Wasser des Calorimeters steht, etwa ein Centimeter von der and entfernt, ein Thermometer. Das aus sehr dünnem Glase bestehende

Gefäss dieses Thermometers hat 3mm Durchmesser und nimmt fast die ganze Höhe des Wassers in dem Gefässe ein, so dass sich das Temperaturgleichgewicht mit dem Wasser in einigen Augenblicken herstellt. Regnault benutzte gewöhnlich Thermometer mit willkührlichen Skalen, von solcher Feinheit, dass 1° C. wenigstens 15 Abtheilungen einnahm. Man beobachtet das Thermometer mit einem Ablesefernrohr, welches vor einer senkrechten Skala verschiebbar ist, und 0,1 der Abtheilungen zu schätzen gestattet. In dem Erwärmungsapparate Fig. 65 sind Einschnitte, welche den Thermometerstiel durchlassen, wenn das Calorimeter unter denselben geschoben wird.

In welcher Weise nun die Versuche zur Bestimmung der specifischen Wärmen fester oder flüssiger Körper auszuführen sind, ergibt sich darnach leicht. Um zunächst den zu untersuchenden Körper auf eine genau bestimmte Temperatur zu erheben, wird derselbe in den mittlern Cylinder des Erwärmungsapparates gebracht, und zwar bei Anwendung des Apparates Fig. 65 in dem betreffenden Körbchen. Wird dann der Dampf aus dem Kessel in den Heizapparat eingeführt, so steigt anfangs die Temperatur rasch, allein es bedarf einer Zeit von zwei Stunden, um das Thermometer auf das Maximum zu bringen, welches bei den frühern Versuchen von Regnault immer 1° bis 2° unter der Temperatur der Dämpfe blieb. Bei den spätern Versuchen gelang es, indem er dem Heizapparate ungefähr die doppelte Höhe gab, die Temperatur des Dampfes zu erreichen. Zeigt das Thermometer die stationäre Temperatur an, so setzt man die Heizung noch eine Zeit lang fort, um sicher zu sein, dass der zu untersuchende Körper dieselbe Temperatur angenommen hat, wie das Thermometer.

Ist die Temperatur erreicht, so füllt man in das Calorimeter eine gewogene Quantität Wasser, bestimmt dessen Temperatur und beobachtet zugleich die Temperatur der umgebenden Luft mit einem neben dem Calorimeter befindlichen Thermometer. Um diese Einfüllung des Wassers rasch bewerkstelligen zu können, benutzte Regnault eine geaichte Maasflasche von etwa 0,5 Liter Inhalt, für welche er das Gewicht des ausgeflossenen Wassers durch mehrfaches Entleeren der bis zu einer bestimmten Marke gefüllten Flasche bestimmt hatte. Das Wasser hatte bei der Einfüllung in das Calorimeter stets möglichst nahe dieselbe Temperatur.

Man schiebt dann rasch das Calorimeter unter den Erwärmungscylinder, öffnet denselben und lässt den erwärmten Körper in das Wasser herab; man hakt den Körper rasch ab, schiebt den Schlitten an seinen frühern Platz und beobachtet den Gang der Temperatur mit dem Fernrohr, während ein Gehülfe von weitem den Körper beständig in dem Wasser herumführt.

Die Temperatur $\vartheta$ des Wassers vor dem Eintauchen ist durch Beobachtung gegeben, denn da das Verschieben des Schlittens und Herablassen des Körbchens nur etwa 30 Sekunden in Anspruch nimmt, so kann man sicher sein, dass in dieser kurzen Zeit die Temperatur des Wassers sich nicht merklich geändert hat.

Die Temperatur $T$ der eingetauchten Substanz ist diejenige, welche das Thermometer im Innern des Heizraumes angab, denn bei dem Herablassen, welches in etwa einer halben Sekunde geschieht, und bei welchem die Substanz den grössten Theil des Weges in dem erwärmten Raume zurückgelegt hat, kann ein Wärmeverlust nicht eintreten.

Nehmen wir der Einfachheit wegen zunächst an, dass die untersuchte Substanz in nicht zu grossen Stücken angewandt sei, und dass sie die Wärme gut leitet, so ist der Moment, in welchem der Körper und das Wasser die gleiche Temperatur haben, jener, wenn das Wasser die höchste Temperatur besitzt. Denn das Wasser erhält dann nur Wärme von dem eingetauchten Körper und die Ausgleichung geht so rasch vor sich, dass, so lange der Körper Wärme abgibt, er also wärmer ist als das Wasser, die Temperatur steigt, sie muss daher am höchsten sein, wenn der Körper alle Wärme abgegeben, wenn er mit dem Wasser die gleiche Temperatur hat.

Um indess aus der beobachteten Temperatur jene zu erhalten, bis zu welcher das Wasser gestiegen sein würde, wenn keine störenden Umstände vorhanden gewesen wären, muss man berücksichtigen, dass die Temperatur des Wassers von derjenigen der Umgebung verschieden ist, und dass deshalb durch Wärmeabgabe nach aussen eine Aenderung der Temperatur eintritt.

Um diese Temperaturänderung möglichst klein zu machen, nimmt man zunächst eine so grosse Wassermenge, dass die durch den erwärmten Körper bewirkte Erwärmung nur sehr wenige Grade beträgt, da, wie wir sahen, die Abgabe der Wärme um so geringer ist, je weniger die Temperatur eines Körpers von derjenigen seiner Umgebung verschieden ist. Das Calorimeter ist zu dem Ende ferner durch die schlechtleitenden Seidenfäden an dem Holzschlitten befestigt, und, da polirte Gegenstände wenig Wärme ausstrahlen, auf der Aussenseite stark polirt.

Ferner wendet man einen zuerst von Rumford angegebenen Kunstgriff an, der darin besteht, dass man vorläufig bestimmt, um wie viel Grade das Wasser erwärmt wird, und dass man dann das Wasser vor dem Versuche so weit unter die Temperatur der Umgebung erkaltet, dass es bei eingetretenem Maximum um ebenso viel Grade über der Temperatur der Umgebung erwärmt ist, wie es vor dem Versuche unter derselben erkaltet war. Man kann dann den Versuch in zwei Perioden theilen, in der ersten ist das Calorimeter kälter als die Umgebung, es erhält Wärme von derselben; in der zweiten ist es genau um ebenso viel wärmer als die Umgebung, wie es vorhin kälter war, es gibt Wärme an die Umgebung ab. Wenn nun das Calorimeter genau ebenso lange kälter wäre, wie es wärmer ist, so würde die Ausgleichung ganz vollständig sein; denn die Temperaturänderung eines Körpers ist, wenn er eine nur wenig von derjenigen der Umgebung verschiedene Temperatur besitzt, der Temperaturdifferenz proportional, in gleichen Zeiten würde also das kältere Calorimeter ebenso viel Wärme aufnehmen, wie das wärmere abgibt. Die Zeiten sind jedoch nicht gleich, denn das Calorimeter

erwärmt sich anfangs viel rascher als später, es ist daher nach dem Eintauchen eine viel kürzere Zeit kälter wie wärmer als die Umgebung, es gibt daher mehr Wärme ab, als es aufnimmt.

Um nun diese Störung in Rechnung zu ziehen, verfuhr Regnault folgendermaassen. Vor den Versuchen füllte er in das Calorimeter eine genau eben solche Wassermenge, wie sie später zu den Versuchen gebraucht wurde, welche bis zu der höchsten Temperatur erwärmt war, welche bei den Versuchen vorkam. Dasselbe wurde dann an der freien Luft unter ganz ebensolchen Verhältnissen aufgestellt, wie sie bei den Versuchen sich fanden, und dann mit einem Thermometer der Gang der Temperatur auf das genaueste verfolgt, während zugleich ein nebengestelltes Thermometer die Temperatur der äussern Luft angab.

Nach dem von Newton aufgestellten, wie wir §. 26 sahen, für geringe Temperaturdifferenzen gültigen Gesetze der Erkaltung ist die Erkaltungsgeschwindigkeit eines Körpers in kälterer Umgebung der Temperaturdifferenz des Körpers und seiner Umgebung proportional; d. h. die in gleichen Zeiten eintretenden Temperaturerniedrigungen verhalten sich wie die Temperaturdifferenz zwischen Körper und Umgebung. Bezeichnen wir daher die Temperatur der Umgebung mit $t'$, die mittlere Temperatur des Calorimeters in einer Minute mit $t$, und die Temperaturerniedrigung in eben der Minute mit $\Delta t$, so ist

$$\Delta t = A\,(t - t').$$

Als die mittlere Temperatur während einer Minute bezeichnen wir darin die halbe Summe der im Anfang und am Ende der Minute beobachteten Temperatur. Man berechnet nun aus $t$, $t'$ und der während einer Minute beobachteten Temperaturabnahme $\Delta t$ die Constante $A$, indem man zur Controle die Beobachtungen der auf einander folgenden Minuten benutzt und aus sämmtlichen Werthen $A$ das Mittel nimmt, und benutzt dann die so bestimmte Gleichung zur Berechnung der Temperaturänderungen während der Versuche.

Zu dem Ende wird von dem Moment an, wo der Körper eingetaucht ist und das Thermometer wieder vor dem Fernrohr steht, die Temperatur beobachtet und zugleich mit einem Chronometer die Zeit bestimmt. Im Moment des Eintauchens ist die Temperatur des Calorimeters $\vartheta$, nach einer Minute sei sie $t_1$, dann ist die mittlere Temperatur $\frac{\vartheta + t_1}{2}$ und die in dieser Zeit nach aussen abgegebene oder wenn $t'$ grösser ist wie $\frac{\vartheta + t_1}{2}$ empfangene Wärme ist

$$\Delta t = A\left(\frac{\vartheta + t_1}{2} - t'\right).$$

Ist am Ende der zweiten Minute die Temperatur $t_2$, so ist die Temperaturerniedrigung oder Erhöhung in dieser

$$\Delta t = A\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - t'\right)$$

und so fort. Ist nun nach irgend einer Anzahl Minuten — bei Regnault reichten meist 2—4 Minuten hin — das Maximum $t$ erreicht, so hat man zu derselben die Summe aller so berechneten $\Delta t$ hinzuzufügen, in der Summe natürlich alle negativen $\Delta t$ auch abgezogen, um die wahre Temperatur $t$ zu erhalten, welche ohne diese Störung eingetreten sein würde. Ist nun $t$ das beobachtete Maximum und bezeichnen wir die berechnete Summe mit $\Sigma \Delta t$, so ist das wirkliche Maximum gleich $t + \Sigma \Delta t$, und die Gleichung, aus welcher die specifische Wärme berechnet wird, ist

$$p \cdot c\,(T - t) = (P + \Pi)\,(t + \Sigma \Delta t - \vartheta),$$

denn $(P + \Pi)\,\Sigma \Delta t$ ist die Wärmemenge, welche in Folge der Wärmeabgabe nach aussen verloren gegangen ist.

Wir haben bisher vorausgesetzt, die zu untersuchende Substanz sei ein guter Wärmeleiter, sie habe also zur Zeit des Temperaturmaximums alle Wärme an das Wasser abgegeben. Man erkennt das daran, dass das Maximum rasch eintritt und nur eine sehr kurze Zeit dauert, indem, sobald der Körper keine Wärme mehr an das Wasser abgibt, die Temperatur durch die Wärmeabgabe nach aussen sinkt. Bei allen Körpern, welche in hinreichend grossen Stücken vorhanden waren, um in das Körbchen eingefüllt werden zu können, war das der Fall, bei allen diesen konnte also in der soeben beschriebenen Weise verfahren werden.

Auch bei den Flüssigkeiten bedurfte es, wie die Versuche zeigten, keiner weitern Correction. Dieselben wurden in Röhren von sehr dünnem Glase gefüllt, die ungefähr 15mm Durchmesser hatten. Die Röhren werden so weit gefüllt, dass nur der zur Ausdehnung der Flüssigkeiten nothwendige Raum übrig bleibt, und dann geschlossen. Sie werden wie die festen Körper erhitzt. Bei der Berechnung der specifischen Wärme muss diejenige des Glases in Rechnung gezogen werden.

Wenn die Substanzen pulverförmig sind, wie bei den meisten Metallen und Metalloxyden, so gelingt es zuweilen durch gelindes Anfeuchten, Formen von Kügelchen und folgendes Trocknen dieselben in so grosse Stücke zusammen zu backen, dass man sie wie gewöhnlich untersuchen kann. Auch dann bedarf es keiner weitern Correction, da dann das Maximum der Temperatur sehr bald eintritt und nur einen Moment dauert.

Ist das aber nicht möglich, so muss man die pulverförmige Substanz in Gefässe einschliessen. Zu dem Ende stampft Regnault die Pulver so fest als möglich in Cylinder von äusserst dünnem Messingblech von circa 15mm Durchmesser, und erwärmt sie wie die Flüssigkeiten.

Da aber alle diese Pulver sehr schlecht die Wärme leiten, so muss dann an dem Versuche noch eine weitere Correction angebracht werden. Es tritt nämlich in dem Falle das Maximum nur sehr langsam ein, und dann erhält es sich längere Zeit stationär, ohne dass die Temperatur wieder sinkt. Daraus folgt, dass zur Zeit, wo das Maximum eintritt, der Körper noch nicht die Temperatur des Wassers angenommen hat, sondern dass er noch wärmer ist.

Denn das Maximum tritt jetzt ein und dauert so lange, als das Wasser durch Wärmeabgabe nach aussen ebenso viel Wärme verliert, wie es von dem wärmern Körper erhält.

Man kann indess auch dann durch ein etwas geändertes Beobachtungsverfahren leicht die specifische Wärme bestimmen, indem man nämlich den Gang der Temperatur des Calorimeters so lange verfolgt, bis der eingetauchte Körper sicher die Temperatur des Wassers angenommen hat, und dann die Wärmemenge berechnet, welche das Calorimeter während der ganzen Zeit, während welcher der Körper eingetaucht war, nach aussen hin abgegeben hat. Ob der Körper die Temperatur des Wassers angenommen hat oder nicht, das erkennt man leicht am Gange der Temperatur des Calorimeters. Setzen wir, was in der Regel der Fall sein wird, voraus, dass am Schlusse des Versuches die Temperatur des Calorimeters höher ist als diejenige der Umgebung, so wird die Temperatur des Calorimeters nach erreichtem Maximum wieder sinken; da aber anfänglich das Calorimeter von dem eingetauchten Körper noch Wärme empfängt, so sinkt die Temperatur anfangs langsamer als später; je mehr aber die Temperatur des Körpers jener des Calorimeters sich nähert, um so rascher sinkt die Temperatur des Calorimeters, da ein um so geringerer Bruchtheil der von dem Calorimeter abgegebenen Wärme von dem Körper her wieder ersetzt wird. Ist schliesslich die Temperatur des Körpers keine höhere mehr als jene des Calorimeters, so wird in gleichen Zeiten die Temperaturerniedrigung des Calorimeters immer dieselbe sein, oder wenn man sehr lange beobachtet, so dass die Temperatur des Calorimeters jener der Umgebung sehr nahe kommt, wieder abnehmen. Sobald die Temperaturabnahme in gleichen Zeiten dieselbe ist oder mit wachsender Zeit wieder kleiner wird, kann man sicher sein, dass die Temperatur des Körpers gleich jener des Calorimeters ist. Setzt man dann eine dieser Temperaturen als die dem Körper und Calorimeter gemeinschaftliche, so hat man nur die bis zu dem Eintritt dieser Temperatur nach aussen abgegebene Wärmemenge in Rechnung zu ziehen, um nach der vorhin angegebenen Gleichung die specifische Wärme auch schlecht leitender Körper zu berechnen. Es ist dabei gleichgültig, welche der zuletzt beobachteten Temperaturen man als die Endtemperatur $t$ in die Gleichung einsetzt, vorausgesetzt nur, dass sie dem Maximum nicht zu nahe ist, so dass man sicher sein kann, dass der Körper nicht mehr wärmer ist als das Calorimeter, da man eben die nach aussen abgegebene Wärme direkt in Rechnung zieht.

Die Art, wie Regnault dieses Verfahren später zur Anwendung brachte und den Werth der Correction $\Sigma \Delta t$ berechnete, ist nach der Angabe von Pfaundler[1] folgende. Vor dem Einbringen des erwärmten Körpers in das Calorimeter wird die Temperatur des Kühlwassers und zwar von 20 zu 20 Sekunden eine Zeit lang, etwa 2 Minuten, beobachtet, um die vor dem Eintauchen stattfindende Temperaturänderung für je 20″ und die im Momente des Eintauchens vor-

1) *Pfaundler*, Poggend. Ann. Bd. CXXVIII.

handene Temperatur $\vartheta$ zu erhalten. Der Versuch wird dann so geleitet, dass mit dem Schlage der 20. Sekunde nach der letzten Beobachtung der erwärmte Körper in das Calorimeter eingetaucht wird, und dass das Calorimeter dann wieder so rasch an seine Stelle gebracht wird, dass man mit dem Schlage der 40. Sekunde nach der letzten Beobachtung die Temperatur des Calorimeters wieder ablesen kann. Von da ab wird dann mit der Ablesung der Temperatur jede 20″ so lange fortgefahren, bis nach erreichtem Maximum die Abnahme der Temperatur innerhalb 20″ constant geworden ist.

Hat man nun vor dem Eintauchen die Temperaturen $\tau_1, \tau_2 \ldots \tau_n$ beobachtet, worin $\tau_2 = \tau_1 - v$, $\tau_n = \tau_{n-1} - v$ ist, also $v$ die innerhalb 20″ stattfindende Aenderung der Temperatur des Calorimeters bedeutet, welche positiv zu setzen ist, wenn das Calorimeter eine höhere Temperatur hat als die Umgebung, die Temperatur desselben somit sinkt, negativ dagegen, wenn die Temperatur steigt, so ist zunächst die Temperatur $\vartheta$ im Momente des Eintauchens gleich $\tau_n - v$.

Sei dann die Reihe der beobachteten Temperaturen des Calorimeters

$$\vartheta_1, \vartheta_2 \ldots\ldots \qquad \vartheta_n, \tau'_1, \tau'_2, \tau'_3, \ldots \tau'_n,$$

wobei vorausgesetzt werden mag, dass von der Temperatur $\vartheta_n$ an sicher die weitere Temperaturabnahme ganz regelmässig erfolgt, also $\vartheta_n - \tau'_1 = \tau'_1 - \tau'_2 = \tau'_2 - \tau'_3 \ldots = v'$ sei, so ist als Temperatur $t$ in der Gleichung

$$pc\,(T - t) = (P + \Pi)\,(t + \Sigma\Delta t - \vartheta)$$

die beobachtete Temperatur $\vartheta_n$ einzusetzen. Es handelt sich dann somit nur mehr um die Bestimmung von $\Sigma\Delta t$. Den Werth derselben erhalten wir auf folgende Weise. Die Abkühlung innerhalb irgend einer Periode von 20″ können wir nach dem Newton'schen Abkühlungsgesetz der Differenz zwischen der mittlern Temperatur des Calorimeters und der Umgebung proportional setzen. Ist deshalb die am Anfange der Periode beobachtete Temperatur $\vartheta_r$, die am Ende beobachtete $\vartheta_{r+1}$, $x$ die Temperatur der Umgebung, so können wir setzen

$$\Delta t = a\left(\frac{\vartheta_r + \vartheta_{r+1}}{2} - x\right) \quad \ldots \quad 1),$$

worin $a$ und $x$ unbekannt sind. Zur Elimination von $x$ und $a$ dienen dann die Beobachtungen vor dem Eintauchen und jene nach dem Constantwerden der Temperaturabnahme, also die Beobachtungen von $v$ und $v'$. Denn bezeichnen wir die mittlere Temperatur des Calorimeters vor dem Eintauchen also

$$\frac{\tau_1 + \tau_2 + \ldots \tau_n}{n} = \tau,$$

so haben wir ebenso

$$v = a\,(\tau - x) \quad \ldots \quad 2).$$

Nennen wir den Mittelwerth der nach dem Constantwerden der Temperaturabnahme noch beobachteten Temperaturen also

$$\frac{\tau'_1 + \tau'_2 + \ldots \tau'_n}{n} = \tau',$$

so ist ferner

$$v' = a\,(\tau' - x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3).$$

Aus den Gleichungen 1) und 2) folgt nun

$$\Delta t = v + a\left(\frac{\vartheta_r + \vartheta_{r+1}}{2} - \tau\right) \quad . \quad . \quad . \quad 4),$$

aus den Gleichungen 1) und 3)

$$\Delta t = v' + a\left(\frac{\vartheta_r + \vartheta_{r+1}}{2} - \tau'\right) \quad . \quad . \quad . \quad 5)$$

und aus den beiden letzten Gleichungen

$$a = \frac{v' - v}{\tau' - \tau}.$$

Setzen wir diesen Werth in die Gleichung 4), so wird in lauter bekannten Grössen

$$\Delta t = v + \frac{v' - v}{\tau' - \tau}\left(\frac{\vartheta_r + \vartheta_{r+1}}{2} - \tau\right).$$

Nach dieser Gleichung können wir für jede Periode von 20″ die Abkühlung berechnen. Für die erste Periode nach dem Eintauchen wird

$$\Delta t = v + \frac{v' - v}{\tau' - \tau}\left(\frac{\vartheta + \vartheta_1}{2} - \tau\right),$$

für die zweite

$$\Delta t = v + \frac{v' + v}{\tau' - \tau}\left(\frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2} - \tau\right),$$

für die *n*te

$$\Delta t = v + \frac{v' - v}{\tau' - \tau}\left(\frac{\vartheta_{n-1} + \vartheta_n}{2} - \tau\right).$$

Die Summe aller dieser Werthe $\Delta t$ ist das gesuchte $\Sigma \Delta t$, dieselbe wird, wie sich unmittelbar durch Summation aller Ausdrücke für die einzelnen $\Delta t$ ergibt,

$$\Sigma \Delta t = n v + \frac{v' - v}{\tau' - \tau}\left(\sum_1^{n-1} \vartheta_r + \frac{\vartheta_n + \vartheta}{2} - n\,\tau\right),$$

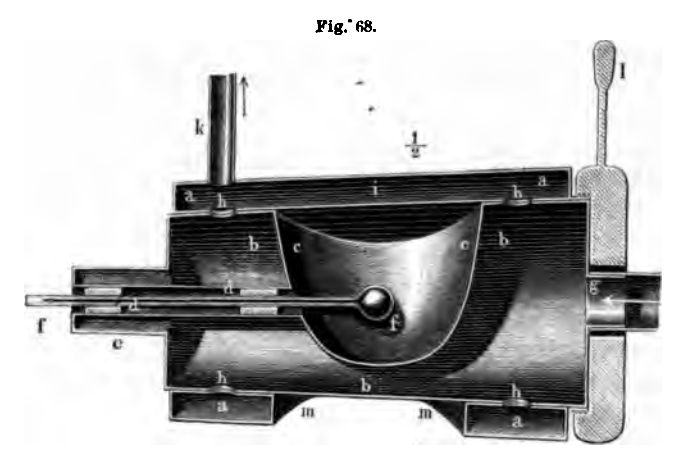
worin das Zeichen $\sum\limits_1^{n-1} \vartheta_r$ die Summe aller beobachteten Temperaturen von $\vartheta_1$ bis $\vartheta_{n-1}$ bedeutet.

Damit sind sämmtliche Grössen in der allgemeinen Gleichung für die specifische Wärme bestimmt, auch dann, wenn die eingetauchten Körper die Wärme schlecht leiten. Dass dieselbe Methode auch bei gut leitenden Körpern angewandt werden kann, ja den Vorzug vor der frühern vorhin angeführten Methode von Regnault verdient, bedarf wohl keiner besondern Begründung, da man selbst bei den bestleitenden Körpern nicht annehmen kann, dass im Moment des erreichten Maximums die Temperatur des eingetauchten Körpers jener des Wassers schon ganz genau gleich ist. Man wird deshalb am besten diese Methode bei allen Bestimmungen specifischer Wärme anwenden.

Das von Neumann[1]) angegebene, später von Pape[2]) benutzte und aus-
hrlicher beschriebene Verfahren zur Bestimmung der specifischen Wärme
terscheidet sich von dem Regnault'schen durch eine andere Einrichtung des
izapparates und durch eine andere Berechnung der Temperatur $t$ sowie des
rrectionsgliedes $\Sigma\Delta t$.

Die Einrichtung des Heizapparates zeigt Fig. 68 im Durchschnitt. Ein
t cylindrischer abgestumpfter doppelter Kegelmantel $aa$ aus starkem

Fig. 68.




ssingblech umschliesst einen ihm eingeschliffenen ebenfalls abgestumpften
hbaren hohlen Kegel $bb$. Diesem letztern ist von der Seite her ein fast
gelförmiges offenes Messinggefäss $cc$ so eingelöthet, dass es tief in sein
eres hineinragt, und in ihm eine nach aussen offene Höhlung bildet, ohne
ei die der Oeffnung gegenüberliegende Wand zu berühren.

In die Wand des kugelförmigen Gefässes ist in der Richtung der Kegelaxe
e cylindrische, an beiden Seiten offene Röhre $dd$ eingelöthet und von hier
durch die kleinere Endfläche des Kegels hindurchgeführt. Diese Röhre ist,
eit sie aus dem Kegel hervorragt, von einer weitern Röhre $e$ umgeben, mit
sie am Ende durch einen schmalen Kreisring zusammengelöthet ist. Der
ischenraum zwischen den beiden Röhren bildet eine Fortsetzung des Hohl-
mes $bb$. Die Röhre $dd$ dient zur Aufnahme eines Thermometers, welches
mehreren Pfropfen so in derselben befestigt wird, dass das Thermometer-
äss $f$ sich in der Mitte des Hohlraums $cc$ befindet.

An der Stelle, an welcher die Mündung der Höhlung $cc$ den innern
ntel des äussern Doppelkegels berührt, ist durch denselben eine Oeffnung
geschnitten, deren Durchmesser etwas grösser ist als die Höhlung; die
nittränder der beiden Mäntel sind durch einen Messingring zusammen-
öthet, so dass der innere Raum $a'a$ vollständig gegen aussen abgeschlossen

1) *Neumann,* Poggend. Ann. Bd. XXIII.
2) *Pape,* Poggend. Ann. Bd. CXX.

ist. Die Oeffnung $mm$ dient dazu, die zu untersuchende Substanz in den Raum $cc$ zu bringen; dieselbe wird in kleinen Stücken um das Gefäss des Thermometers gelegt. Zu dem Ende wird der äussere Kegel auf dem innern um 180° gedreht, so dass die Oeffnung $mm$ sich über der Mündung von $cc$ befindet. Ist die Substanz eingefüllt, so wird der äussere Kegel wieder zurückgedreht, und der Apparat durch einen an dem äussern Kegel angebrachten, in der Zeichnung fortgelassenen Träger fest aufgestellt, so dass die Oeffnung des Gefässes $cc$ oben, die Oeffnung $m$ unten ist. Dabei wird das konische Rohr $g$ in ein Dampfzuleitungsrohr hineingesteckt, in welches dasselbe eingeschliffen ist. Der in einem Wasserkessel entwickelte Dampf tritt so zunächst in den innern Hohlkegel und umspült das Körbchen $cc$ von allen Seiten, geht dann durch passend angebrachte Oeffnungen $h$ in den Hohlraum des äussern Kegels, um eine Abkühlung des Innern zu verhüten und die zu erwärmende Substanz auch von oben her bei $i$ zu umgeben, und entweicht schliesslich durch $k$ in die Luft.

Um den Zutritt des Dampfes zu der in $cc$ befindlichen Substanz vollständig zu verhindern, sind die Berührungsflächen der Kegel mit Fett bestrichen, und es gelingt damit, den Dampf so vollständig abzuschliessen, dass selbst sehr hygroskopische Substanzen, wie wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd, keine Spur von Feuchtigkeit anzeigen.

Schon nach $^3/_4$ bis höchstens 1 Stunde zeigt das Thermometer die Temperatur des siedenden Dampfes an, man kann deshalb auch sicher sein, dass die Substanz dieselbe Temperatur hat.

Ist diese Temperatur erreicht, so wird das Calorimeter, welches inzwischen mit Wasser gefüllt, und dessen Temperatur ebenso wie bei dem Regnault'schen Verfahren beobachtet worden ist, unter die Oeffnung $mm$ gestellt, und dann der innere Kegel an dem Handgriffe $l$ rasch um 180° gedreht; die erhitzte Substanz fällt dann ohne Wärmeverlust in das Calorimeter, so dass sie mit der Temperatur des siedenden Dampfes in das Wasser hineinfällt. Die Temperaturen $T$ und $\vartheta$ sind damit bestimmt.

Die weitere Beobachtung ist dann dieselbe wie bei dem vorhin beschriebenen Verfahren, in bestimmten Zeitintervallen wird die Temperatur des Calorimeters notirt und die Beobachtung so lange fortgesetzt, bis das Maximum überschritten ist und die gleichmässige Abkühlung eintritt.

Zur Berechnung der specifischen Wärme der zu untersuchenden Substanz stellt dann Neumann die Temperatur des Körpers sowohl als des Calorimeters nach den Gesetzen der Wärmeleitung als eine Function der Zeit dar. Bezeichnen wir zur Zeit $x$ nach dem Eintauchen des Körpers in das Calorimeter die Temperatur des Körpers mit $t$, des Calorimeters mit $\vartheta$, der Umgebung mit $\tau$, so wird sich in der unendlich kleinen Zeit $dx$ die Temperatur des Körpers um $dt$, die des Calorimeters um $d\vartheta$ ändern; beide Aenderungen lassen sich leicht darstellen. Bezeichnen wir die Oberfläche der eingetauchten Substanz mit $o$,

ihr äusseres Wärmeleitungsvermögen gegen Wasser mit $h$, so gibt der Körper in der Zeit $dx$ an das Wasser die Wärmemenge

$$h\, o\, (t - \vartheta)\, dx$$

ab; in Folge dessen sinkt seine Temperatur um $dt$, somit ist

$$- p\, c\, dt = ho\, (t - \vartheta)\, dx$$

$$dt = - \frac{ho}{p\, c}\, (t - \vartheta)\, dx \quad . \quad . \quad . \quad 1).$$

Bezeichnen wir die Oberfläche des Calorimeters mit $O$, das äussere Wärmeleitungsvermögen gegen Luft mit $H$, so gibt das Calorimeter nach aussen in derselben Zeit die Wärmemenge

$$H\, O\, (\vartheta - \tau)\, dx$$

ab, während es von dem eingetauchten Körper die eben abgeleitete Wärmemenge $ho\, (t - \vartheta)\, dx$ erhält. Die von dem Calorimeter wirklich in der Zeit $dx$ aufgenommene Wärmemenge ist somit die Differenz beider oder

$$ho\, (t - \vartheta)\, dx - HO\, (\vartheta - \tau)\, dx.$$

Die Temperatur des Calorimeters ändert sich dadurch um $d\vartheta$, somit ist, da der Wasserwerth des Calorimeters gleich $P + \Pi$ ist,

$$(P + \Pi)\, d\vartheta = ho\, (t - \vartheta)\, dx - HO\, (\vartheta - \tau)\, dx$$

oder

$$d\vartheta = \frac{ho}{P + \Pi}\, (t - \vartheta)\, dx - \frac{HO}{P + \Pi}\, (\vartheta - \tau)\, dx \quad . \quad . \quad . \quad 2).$$

Durch die beiden Gleichungen 1) und 2) sind sowohl $\vartheta$ als $t$ in ihrer Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die weitere Behandlung dieser Gleichungen würde uns hier zu weit führen, wir verweisen deshalb auf die vorhin bereits erwähnte Abhandlung von Pape, in welcher die Rechnungen, deren schliessliches Resultat den Werth von $c$ mit Hülfe mehrerer aus den Beobachtungen abzuleitenden Constanten ergibt, vollständig durchgeführt sind.

Theoretisch verdient die Methode von Neumann ohne Zweifel den Vorzug vor der Regnault'schen, indess abgesehen davon, dass der Neumann'sche Heizapparat rascher und sicherer die Temperatur des zu untersuchenden Körpers auf jene der Dämpfe zu bringen gestattet, lässt die Neumann'sche Berechnungsweise kaum genauere Resultate erreichen als die Regnault'sche, da man zur Ableitung der in den Gleichungen vorkommenden Constanten mehrfache ungenaue Annahmen machen muss.

Die Methoden von Regnault und Neumann bedürfen zu jedem einzelnen Versuche eine ziemlich lange Zeit, sie haben ferner den in manchen Fällen störenden Nachtheil, dass die erhitzte Substanz direkt in die Flüssigkeit des Calorimeters gebracht werden muss. Bei Untersuchung poröser Körper kann hierdurch in Folge der Verdichtung des Wassers an den Körpern eine Störung durch die sogenannte Benetzungswärme eintreten. Benetzt man nämlich poröse oder pulverförmige Körper mit Wasser, so tritt durch die Verdichtung des Wassers an denselben allein schon eine Temperaturerhöhung ein; wenn deshalb

beim Einbringen solcher Substanzen in das Calorimeter eine solche Wärmeentwicklung durch Benetzen eintritt, muss der für die specifische Wärme erhaltene Werth zu gross erscheinen. Ausserdem führt das direkte Einbringen der Körper die Unbequemlichkeit herbei, dass man bei Untersuchung löslicher Körper das Wasser des Calorimeters durch eine andere Flüssigkeit ersetzen muss.

Kopp[1]) hat deshalb das Verfahren zur Bestimmung der specifischen Wärme etwas modificirt, und demselben eine Form gegeben, welches auch die specifische Wärme solcher Substanzen mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen gestattet, von denen nur wenige Gramme zu Gebote stehen.

Bei dem Kopp'schen Verfahren wird die zu untersuchende Substanz in kleinen Stückchen in ein dünnwandiges Glasrohr, die Hälfte eines gewöhnlichen Reagenzcylinders, etwa 6$^{cm}$ lang und 1$^{cm}$,5 Durchmesser, gefüllt und dann eine Flüssigkeit von bekannter specifischer Wärme, welche die zu untersuchende Substanz nicht auflöst, nachgegossen, so dass sie die von den Stückchen gelassenen Zwischenräume ausfüllt und die Substanz bedeckt. Das Rohr wird dann mit einem Stöpsel verschlossen, in welchem sich ein starker Messingdraht befindet, der in der Axe der Röhre etwa 1 Decim. hervorragt.

Als Heizapparat dient ein Quecksilberbad, in welches das Glasröhrchen so tief eingesenkt ist, dass das untere Ende des Pfropfens sich noch unter Quecksilber befindet; das Röhrchen wird in dieser Lage dadurch erhalten, dass der Messingdraht in einem Stative fest eingeklemmt wird. Um die Temperatur des Quecksilberbades in einer beliebigen Höhe leicht für längere Zeit constant zu erhalten, senkt man dasselbe in ein Oelbad, welches selbst auf einem kleinen Sandbade steht. Man kann sich das Bad sehr bequem mit Hülfe zweier in einander passender Bechergläser herstellen. In das grössere Becherglas wird so viel Oel gefüllt, dass nach Einsenken und Füllen des kleinern Glases mit Quecksilber der Zwischenraum zwischen beiden Gläsern bis etwa 1$^{cm}$ über dem Quecksilber mit Oel gefüllt ist. Mit einiger Aufmerksamkeit gelingt es dann leicht, durch Reguliren der unter dem kleinen Sandbad brennenden Gasflamme die Temperatur des Bades so constant zu halten, dass sie im Laufe von Stunden nicht um halbe Grade schwankt. Diese Constanz ist vollständig hinreichend, da bei dieser Anordnung der Versuche und den angegebenen Dimensionen der Glasröhre 10 Minuten bis höchstens eine Viertelstunde hinreichen, dass der Inhalt des Gläschens die Temperatur des Quecksilbers annimmt. Die Erwärmung der in dem Gläschen befindlichen Substanz wird nämlich durch die in das Gläschen gebrachte Flüssigkeit, welche zwischen den Stückchen circulirt, wesentlich beschleunigt. Das, und die ebenfalls durch die Flüssigkeit vermittelte rasche Abkühlung im Calorimeter ist auch der Grund, weshalb Kopp zu der zu untersuchenden Substanz in das Gläschen die Flüssigkeit einfüllt.

1) *Kopp*, Liebig's Annalen. III. Supplementband. 1864 und 1865.

Die Temperatur des Quecksilberbades wird mit einem feinen Thermometer beobachtet.

Das Calorimeter ist entsprechend den Dimensionen des Gläschens sehr viel kleiner als bei den Versuchen nach der Methode von Regnault oder Neumann; es enthielt bei den Versuchen von Kopp nur etwa 27 Gramm Wasser, bei später von mir und in meinem Laboratorium angestellten Versuchen etwa 40 Gramm. Dasselbe ist aus dünnstem Messingblech von ovalem Querschnitt und mit 3 Füssen aus möglichst dünnem harten Messingdraht versehen; es wird in der Nähe des Heizapparates aufgestellt, so dass man mit einer Bewegung des Armes das Gläschen aus dem Quecksilberbad in das Calorimeter bringen kann. Um es gegen die Strahlung des Bades und des Beobachters zu schützen, wird es am besten mit einem unten und oben offenen weiten Messingcylinder umgeben, in dessen Mitte es aufgestellt wird. In dem Calorimeter befindet sich ein Rührer, der mit zwei Ausschnitten entsprechend der Grösse des Thermometergefässes und des Gläschens versehen ist.

Bei seinen Versuchen verfuhr nun Kopp so, dass er während der Zeit, während welcher das Gläschen sich im Quecksilberbade befand, das Calorimeter mit einer gewogenen Quantität Wasser füllte, dessen Temperatur nahezu ebenso viel niedriger war als die Temperatur der Umgebung, wie die Temperatur des Calorimeters am Ende des Versuches höher war als jene der Umgebung. Es wurde dann das Calorimeter an seine Stelle gebracht, der Rührer eingesetzt, und das Thermometer eingesenkt und so an einem Stative befestigt. Nachdem dann die Temperatur des Calorimeters beobachtet war, wurde rasch das erwärmte Gläschen aus dem Quecksilberbade in das Calorimeter gebracht und durch Einklemmen des Drahtes in einem Stative in verticaler Stellung festgehalten. Sofort wurde dann der Rührer des Calorimeters in Bewegung gesetzt, und so lange in Bewegung erhalten, bis das Maximum der Temperatur erreicht und kurze Zeit beobachtet war.

Die zur Berechnung der specifischen Wärme nothwendigen Daten ergeben sich daraus folgendermaassen. Die Anfangstemperatur des Calorimters $\vartheta$ ist unmittelbar vor dem Eintauchen direkt beobachtet, ebenso die Anfangstemperatur des erhitzten Körpers $T$ an dem Thermometer des Quecksilberbades. Die Endtemperatur $t$ des Calorimeters ist die beobachtete Maximaltemperatur. Man kann indess nicht annehmen, dass die Endtemperatur des Gläschens dann schon jener des Wassers gleich ist. Um dieselbe zu bestimmen, verfuhr Kopp so, dass er ein ebensolches Gläschen, wie es zu den Versuchen benutzt wurde, mit Wasser füllte, in dasselbe ein feines Thermometer einsenkte, das Gläschen erwärmte und dann in das Calorimeter einführte. Er beobachtete dann an dem in das Gläschen eingesenkten Thermometer direkt die Temperatur des Wassers, wenn das Maximum der Temperatur im Calorimeter erreicht war. Es zeigte sich dann, dass die Temperatur des Wassers im Gläschen im Mittel noch eine $0^0,27$ höhere Temperatur hatte als das Wasser im Calorimeter. Als Endtemperatur der erwärmten Substanz nahm deshalb Kopp eine um $0^0,3$ C. höhere

als die beobachtete Maximaltemperatur. Von einer Temperaturcorrection wegen der Ausstrahlung an die Umgebung glaubte Kopp in Folge der Anwendung des Rumford'schen Kunstgriffes Abstand nehmen zu können.

Ist nun

$p$ das Gewicht der angewandten Substanz,

$\pi$ der Wasserwerth des eingetauchten Gläschens,

$\pi_1$ das Gewicht, $k$ die specifische Wärme der Füllflüssigkeit,

$\Pi$ der Wasserwerth des mit Wasser gefüllten Calorimeters sammt Rührer und eingetauchtem Theil des Thermometers,

$T$ die Anfangstemperatur, $t_1$ die Endtemperatur des eingetauchten Gläschens,

$\vartheta$ die Anfangstemperatur, $t$ die Endtemperatur des Calorimeters,

so ergibt sich die specifische Wärme $c$ der untersuchten Substanz aus der Gleichung

$$(p \cdot c + \pi + \pi_1 \cdot k)(T - t_1) = \Pi \cdot (t - \vartheta),$$

somit

$$c = \frac{\Pi (t - \vartheta) - (\pi + \pi_1 k)(T - t_1)}{p (T - t_1)}.$$

Das beschriebene Verfahren von Kopp kann die Genauigkeit der nach den vorhin besprochenen Methoden erhaltenen Resultate nicht erreichen, und zwar hauptsächlich deshalb, weil die von der untersuchten Substanz abgegebene Wärme nur einen im allgemeinen nicht sehr grossen Bruchtheil der gesammten in das Calorimeter übergegangenen Wärme bildet, die sämmtlichen unvermeidlichen Beobachtungsfehler sich aber schliesslich auf das Glied $p \cdot c (T - t_1)$ concentriren.

Man kann indess eine beträchtlich grössere Genauigkeit, als Kopp sie für erreichbar hielt, mit diesem Verfahren erzielen, wenn man die Beobachtung der Temperaturen des Calorimeters in der früher besprochenen Weise durchführt, da dann die immerhin unsichere Correction für die Endtemperatur des untersuchten Körpers fortfällt, und da der Rumford'sche Kunstgriff nicht ausreicht, um die Correction wegen der Ausstrahlung an die Umgebung überflüssig zu machen. Ich habe deshalb das Kopp'sche Verfahren später in der Weise modificirt[1]), dass ich die Temperatur des Calorimeters von 20″ zu 20″ so lange beobachtete, bis das Sinken derselben stationär wurde. Es wurde vier bis fünf Mal 20″ vor dem Eintauchen mit den Beobachtungen begonnen, mit dem Schlage der 20. Sekunde nach der letzten Beobachtung das Gläschen in das Calorimeter eingetaucht und dann noch etwa 15 Mal 20″ beobachtet; das regelmässige Sinken trat in der Regel nach 10 bis 12 Intervallen ein, während das Maximum in dem 5. Intervall eintrat, und schon in dem ersten Intervall die Temperaturerhöhung des Calorimeters etwa $^5/_6$ der ganzen eintretenden Temperaturerhöhung betrug. Gleichzeitig nahm ich die Dimensionen des Calorimeters und die Gewichte der untersuchten Substanz etwa doppelt so

1) *A. Bettendorff* und *A. Wüllner*, Poggend. Ann. Bd. CXXXIII.

gross wie Kopp. Auf diese Weise gelang es mir, nach dem so äusserst bequemen Verfahren von Kopp Resultate zu erhalten, die an Genauigkeit denen von Regnault und Neumann nicht sehr weit nachstehen.

Ganz vortrefflich ist das so modificirte Kopp'sche Verfahren zur Bestimmung der specifischen Wärme der Flüssigkeiten. Setzen wir in obiger Gleichung $p = o$, so erhalten wir die specifische Wärme der in dem Gläschen enthaltenen Flüssigkeit, wenn wir dieselbe nach $k$ auflösen. Setzen wir nun die nach dem modificirten Verfahren sich ergebende Temperaturcorrection wie früher gleich $\Sigma \Delta t$ und beachten, dass dann $t_1 = t$, so wird

$$k = \frac{\Pi\,(t - \vartheta) - \pi\,(T - t)}{\pi_1\,(T - t)}.$$

Da hier fast die gesammte in das Calorimeter übergetretene Wärme aus der untersuchten Flüssigkeit herrührt, so fällt der Hauptumstand, der gegen die Genauigkeit des Kopp'schen Verfahrens bei seiner Anwendung für feste Körper spricht, hier fort. Es ist bei demselben nur, wie bei den frühern Methoden darauf zu achten, dass die Temperaturbestimmungen mit der nothwendigen Genauigkeit gemacht werden, dass besonders die Temperaturänderungen des Calorimeters sicher bis auf $0^0{,}01$ bestimmt werden.

Um die Art der Beobachtungen und Rechnungen zu übersehen, mag im Folgenden ein Versuch vollständig mitgetheilt werden; ich nehme dazu einen von mir ausgeführten Versuch über die specifische Wärme des natürlichen Graphit. Das angewandte Verfahren ist das Kopp'sche.

Mit den für dasselbe angegebenen Zeichen war

$$\Pi = 45{,}28 \qquad p = 4{,}575 \qquad \pi = 0{,}468,$$

als Füllflüssigkeit war Wasser genommen, $\pi_1 = 3{,}346$, der Werth von $k$ ist also gleich 1.

Das Gläschen mit Wasser und Graphit war im Quecksilberbad auf $66^0{,}15$ C. erwärmt, somit $T = 66^0{,}15$.

Die im Calorimeter beobachteten Temperaturen waren folgende.

| Nach Sekunden | Temper. | Nach Sekunden | Temper. | |
|---|---|---|---|---|
| 0. 20″ | 19⁰,78 C. | 9. 20″ | 24⁰,22 C. | |
| 1. 20″ | 19⁰,80 „ | 10. 20″ | 24⁰,22 „ | |
| 2. 20″ | 19⁰,82 „ | 11. 20″ | 24⁰,22 „ | — |
| 3. 20″ | 19⁰,84 „ | 12. 20″ | 24⁰,215 „ | |
| 4. 20″ | Moment des Eintauchens | 13. 20″ | 24⁰,215 „ | — |
| 5. 20″ | 23⁰,54 „ | 14. 20″ | 24⁰,210 „ | |
| 6. 20″ | 24⁰,10 „ | 15. 20″ | 24⁰,207 „ | |
| 7. 20″ | 24⁰,19 „ | 16. 20″ | 24⁰,204 „ | |
| 8. 20″ | 24⁰,21 „ | 17. 20″ | 24⁰,200 „ | + |

Die Temperatur der Umgebung war etwa $23^0{,}5$, deshalb steigt die Temperatur vor dem Eintauchen rasch, am Schlusse sinkt sie sehr langsam, das Maximum ist nach 5. 20″ erreicht, vom 14. Intervalle an sinkt die Temperatur regelmässig in 3 Intervallen um $0^0{,}01$, somit ist $v' = 0{,}003$.

Vor dem Eintauchen steigt die Temperatur in je 20″ um $0^0,02$, somit ist $v = - 0,02$ und $\vartheta = 19,86$.

Da die Temperatur vom 14. Intervall an regelmässig sinkt, setzen wir $t = 24^0,21$, und haben dann $\Sigma \Delta t$ für 10 Intervalle zu berechnen. Es wird

$$\Sigma \Delta t = - 10 \cdot 0^0,02 + \frac{0,003 + 0,02}{24,205 - 19,81} \left\{ \sum_1^9 \vartheta_r + \frac{19,86 + 24,21}{2} - 10 \cdot 19,81 \right\}.$$

$$\Sigma \Delta t = 0,015.$$

Mit diesen Werthen wird

$$c = \frac{45,28\,(24,21 + 0,015 - 19,86) - (0,468 + 3,346)\,(60^0,15 - 24,21)}{4,575\,(60,15 - 24,21)}$$

$$c = 0,1978.$$

Man würde genau denselben Werth für $c$ erhalten, wenn man anstatt von der 14, von einer der spätern Beobachtungen als Endtemperatur ausgegangen wäre.

## §. 46.

**Methode des Eisschmelzens.** Es gibt noch eine andere Methode, um direkt die Wärmemengen zu messen, welche eine gegebene Substanz bedarf, um eine Temperaturerhöhung einer bestimmten Anzahl Grade zu erhalten, oder welche sie bei der Abkühlung um eine bestimmte Anzahl Grade abgibt. Dieselbe beruht auf der später nachzuweisenden Thatsache, dass ein Kilogramm Eis von $0^0$, um in 1 Kilogramm Wasser von $0^0$ verwandelt zu werden, eine bestimmte Wärmemenge, 79,25 Wärmeeinheiten verbraucht. Es ist zu dem Ende nur nothwendig, dass man eine gewogene Quantität der zu untersuchenden Substanz, welche bis zu einer Temperatur $T$ erwärmt ist, rings mit Eis von der Temperatur $0^0$ vollständig umgibt, und bestimmt, wie viel von diesem Eise in Wasser von $0^0$ verwandelt ist, während die Substanz im Innern des Eises von der Temperatur $T$ auf die Temperatur $0^0$ gesunken ist. Da das Eis als solches nicht weiter erwärmt werden kann, sondern alle ihm zugeführte Wärme zum Schmelzen verwandt wird, da ferner das Wasser dieselbe Temperatur hat als das Eis, so ist alle Wärme, welche der Körper bei der Abkühlung um $T$ Grade abgegeben hat, zum Schmelzen des Eises verwandt worden. Ist daher die Menge des geschmolzenen Eises gleich $p$, so ist die zum Schmelzen des Eises verwandte Wärme $p \cdot 79,25$. Ist das Gewicht der Substanz $P$, ihre specifische Wärme gleich $c$, so ist die von ihr abgegebene Wärme gleich $P \cdot c \cdot T$, und wir erhalten $c$ aus der Gleichung

$$P \cdot c \cdot T = p \cdot 79,25$$

$$c = \frac{p \cdot 79,25}{P \cdot T}$$

Der Erste, welcher diese Methode benutzte, war wieder Black. Derselbe nahm einfach einen Eisblock, welcher frei von Rissen und Blasen war, ebnete ihn an der obern Seite und höhlte in denselben eine Vertiefung von der Grösse des in die Höhlung hineinzulegenden Körpers, dessen specifische Wärme

stimmt werden sollte. Die Höhlung wurde sorgfältig trocken ausgewischt d dann mit einem Deckel bedeckt, welcher ebenfalls aus einem einfachen ebneten Eisblock bestand. Die Höhlung war somit vollständig von Eis ngeben, dessen Temperatur $0^0$ war; die Temperatur derselben war daher enfalls genau $0^0$, welches auch die Temperatur der Umgebung war.

In diese Höhlung wurde dann die erwärmte, genau gewogene Substanz bracht und der Deckel geschlossen; nach längerm Warten, wenn man sicher in konnte, dass die Substanz die Temperatur $0^0$ angenommen hatte, wurde nn der Deckel fortgenommen und das gebildete Wasser mit einem Stücke ckenen Leinenzeuges, welches vorher gewogen war, vorsichtig und vollndig aufgetupft. Die Gewichtszunahme des Leinenzeuges ergab dann das wicht des geschmolzenen Eises, somit die Grösse $p$ in der Gleichung für die cifische Wärme $c$ der in die Höhlung gelegten Substanz.

Hauptsächlich angewandt wurde diese Methode von La Place und voisier[1]), welche dafür einen eigenen Apparat, das Eiscalorimeter conirten. Dasselbe (Fig. 69) besteht aus einem doppelwandigen Gefässe von enblech. In dem Innern desselben befindet i ein Drahtkörbchen $A$, welches die zu ersuchende, bis zur Temperatur $T$ erwärmte l abgewogene Substanz aufnimmt. Das htkörbchen ist mit einem durchlöcherten kel versehen. Das ganze innere Gefäss d nun mit zerstossenem Eise gefüllt, dessen nperatur $0^0$ ist und ebenso der Deckel da- bedeckt. Dann wird ebenfalls der Zwischenm zwischen den beiden Wänden vollständig gestossenem Eis gefüllt, um zu verhindern, s in dem innern Raume durch Erwärmung der umgebenden Luft her Eis geschmolzen de. Darauf wird dann der ganze Apparat einem Deckel bedeckt, welcher ebenfalls, die äussere Wärme abzuhalten, ganz voll gelegt wird. Der innere Raum dieses Gees ist also schon vollständig mit Eis umen, so dass von aussen keine Wärme in denselben eindringen, also kein schmelzen kann. Wird nun in den Korb $A$ ein Körper von der Temperatur $T$ racht, so wird auch hier die gesammte Wärme dazu verwandt, um Eis des ern Raumes zu schmelzen, da eine Erwärmung des Apparates, so lange länglich Eis in demselben vorhanden ist, über $0^0$ nicht eintreten kann. Um nach die specifische Wärme des Körpers zu bestimmen, muss man nur die ige des geschmolzenen Eises, oder des entstandenen Wassers kennen.

Fig. 69.



1) *Lavoisier* und *La Place*, Mémoires de l'Acad. royale. Paris 1780.

Um dieselbe bestimmen zu können, ist das Gefäss unten konisch zugespitzt und von der Spitze des Konus geht eine mit dem Hahn *f* versehene Röhre senkrecht herab. Ueber der Röhre ist ein dünnes Drahtgeflecht angebracht, um zu verhindern, dass kleine Eisstückchen in die Röhre eintreten. Das Wasser sickert nun durch das Eis hindurch, und fliesst sämmtlich, da die Röhre in der Spitze des Konus in das Gefäss eindringt, durch dieselbe in ein untergestelltes Gefäss. Die Menge des Wassers wird durch Wägung bestimmt.

Das in dem Zwischenraum zwischen den beiden Wänden in Folge der Erwärmung von aussen gebildete Wasser fliesst durch die Röhre *g* ab.

Im Princip ist diese Methode noch einfacher wie die erstere, da man nur eine genaue Temperaturbestimmung, diejenige des erwärmten Körpers, und nur eine Wägung des entstandenen Wassers zu machen hat, um die specifische Wärme des zu untersuchenden Körpers zu erhalten. Verschiedene Umstände indess beschränken zunächst die Anwendbarkeit der Methode nur auf solche Substanzen, von denen grosse Mengen zu Gebote stehen, und bewirken, dass selbst dann nicht diejenige Genauigkeit erreicht werden kann, welche die erstere Methode liefert.

Der hauptsächlichste Grund, der den Apparat nur für grosse Massen brauchbar macht, ist die Grösse der Schmelzwärme des Wassers. Damit z. B. 20 Gramme Eis schmelzen, sind nach dem vorhin angegebenen Werthe für die specifische Wärme des Graphits 80 Gramme Graphit von der Temperatur 100⁰ erforderlich.

Es ist aber, wenn man einigermaassen genaue Resultate erhalten will, unumgänglich, dass man grosse Quantitäten Eis schmilzt. Denn da das Wasser immer durch das noch vorhandene Eis hindurchsickern muss, so bleibt immer, vermöge der Adhäsion des Wassers, am Eis eine gewisse Quantität Wasser haften, selbst dann, wenn man dafür sorgt, dass das Eis vor dem Beginne des Versuches gewissermaassen mit Wasser gesättigt ist. Soll daher der Versuch eine auch nur annähernde Genauigkeit haben, so muss die geschmolzene Eismenge so gross sein, dass die adhärirende Wassermenge dagegen nur verschwindend klein ist. Wenn auch das Eis vorher ganz feucht war, so kann doch keine vollständige Genauigkeit erreicht werden, weil während des Versuches die Eisstücke sich ändern, deren Oberfläche also eine andere wird, und somit auch die Menge des adhärirenden Wassers sich ändert.

Wenn die Temperatur der Umgebung merklich höher als 0⁰ ist, dann kann es auch nicht vermieden werden, dass von aussen Wärme in das Calorimeter dringt, und im innern Raum etwas Eis zum Schmelzen bringt. Um diesen Fehler zu corrigiren, räth Biot, zwei ganz gleich beschaffene Calorimeter neben einander zu stellen, und in das eine den erwärmten Körper zu bringen, das andere sich selbst zu überlassen. Wenn dann aus letzterm Wasser abfliesst, so soll man dessen Menge von dem aus ersterm abfliessenden Wasser abziehen. Um dann noch eine etwaige Ungleichheit der Calorimeter zu eliminiren, soll man zur Controle einen zweiten Versuch machen, indem man den zu unter-

suchenden Körper jetzt in das vorher nicht benutzte Calorimeter legt, das erstere jetzt sich selbst überlässt, und dann aus beiden Resultaten das Mittel nimmt. Indess lässt sich auch so nur eine annähernde Genauigkeit erreichen, und auch die nur mit grossen Quantitäten der zu untersuchenden Substanz. Man hat daher in neuerer Zeit die Methode des Eisschmelzens zur Bestimmung der specifischen Wärme ganz verlassen.

## §. 47.

**Methode des Erkaltens.** Noch nach einer dritten Methode lassen sich die specifischen Wärmen der verschiedenen Körper mit einander vergleichen, dadurch nämlich, dass man sie in eine Umgebung von constanter Temperatur bringt, und dann die Geschwindigkeiten vergleicht, mit welchen sie erkalten.

In welcher Weise dazu die Versuche angeordnet werden müssen, ergibt sich unmittelbar aus den Sätzen der §§. 26 und 29. Bringen wir in einen Raum, dessen Temperatur constant auf $0^0$ gehalten wird, einen Körper, dessen Temperatur gleich $t_0$ ist, wobei wir zunächst $t_0$ so klein voraussetzen, dass das Newton'sche Erkaltungsgesetz als gültig angesehen werden kann, so ist nach der Zeit $x$ die Temperatur des Körpers

$$t = t_0 \cdot e^{-\frac{SE}{Pc} \cdot x},$$

worin $e$ die Grundzahl der natürlichen Logarithmen, $S$ die Oberfläche, $E$ das Emissionsvermögen, $P$ das Gewicht und $c$ die specifische Wärme des Körpers bedeutet. Aus dieser Gleichung ergibt sich

$$c = \frac{SE}{P} \cdot \frac{x \cdot \log e}{\log t_0 - \log t} \cdot$$

Würde man nun das Emissionsvermögen des Körpers bestimmen können, so liesse sich aus den beobachteten Grössen die specifische Wärme des Körpers direkt berechnen; wie wir indessen früher sahen, ist eine Bestimmung des Werthes von $E$ mit äusserst grossen Schwierigkeiten verbunden. Man verfährt deshalb bei dieser Methode so, dass man den erkaltenden Körpern genau dieselbe Oberfläche, sowohl der Grösse als der Beschaffenheit nach gibt. Damit wird der Werth des Produktes $S.E$ für alle verglichenen Körper derselbe; ist dann $P_1$ das Gewicht eines zweiten Körpers, $c_1$ seine specifische Wärme, und erkaltet derselbe in der Zeit $x_1$ von derselben Temperatur $t_0$ zur Temperatur $t$, so wird

$$\frac{P \cdot c}{P_1 \cdot c_1} = \frac{x}{x_1} \cdot$$

Oder die Produkte aus den Gewichten der verglichenen Körper und ihren specifischen Wärmen verhalten sich direkt wie die Zeiten, innerhalb derer die Körper eine gleiche Temperaturerniedrigung erfahren. Kennt man also die Gewichte der verglichenen Körper und eine der beiden specifischen Wärmen, so kann man die andere berechnen.

Hiernach ist das Princip der Methode zur Bestimmung der specifischen Wärme durch Beobachtung der Erkaltung gegeben; es ist nothwendig, dass man den Körpern genau dieselbe Oberfläche gibt, dass man sie bei derselben Temperatur $t_0$ in einen luftleeren, oder auch nur luftverdünnten aber dann stets gleich verdünnten, Raum bringt, dessen Temperatur constant und niedriger als $t_0$, am bequemsten $0^0$ ist, und dass man dann die Zeiten beobachtet, innerhalb deren die Körper die gleiche Erniedrigung der Temperatur erhalten.

Die Erkaltungszeiten der verschiedenen Substanzen zur Bestimmung der specifischen Wärmen zu benutzen, wurde zuerst von Tob. Mayer[1]) vorgeschlagen; später wurde diese Methode von Dulong und Petit[2]), Neumann[3]), De la Rive und Marcet[4]), Regnault[5]) und Andern angewandt. Die Anordnung der Versuche war bei allen im wesentlichen dieselbe. Um den zu untersuchenden Körpern genau dieselbe Oberfläche von derselben Grösse und demselben Strahlungsvermögen zu geben, wurden die festen Substanzen in Pulverform in ein kleines Gefäss von Metall, entweder Silber oder Messing oder aussen vergoldetes Silber (Fig. 70 zeigt das Regnault'sche in natürlicher Grösse) eingefüllt. Das Gefäss ist cylinderförmig und hat eine Höhe von $25^{mm}$, einen Durchmesser von $15^{mm}$. In der Axe des Cylinders befindet sich das Gefäss eines Thermometers, welches in einer kleinen Tubulatur in der oberen Endfläche des Cylinders eingekittet ist. Die untere Endfläche des Cylinders kann abgenommen werden. Man schüttet nun die pulverisirte Substanz in den Cylinder hinein, schüttelt sie gut zusammen, so dass der ganze von dem Gefässe des Thermometers freigelassene Raum des Cylinders mit dem Pulver vollständig gefüllt ist, und setzt dann den Boden des Gefässes wieder auf. Das Gefäss muss so weit gefüllt sein, dass beim Aufsetzen des Bodens das Pulver noch etwas zusammengedrückt wird, damit bei dem Umkehren des Gefässes ja keine Lücke in der Füllung entsteht, sondern überall das Thermometergefäss gleichmässig von dem Pulver umhüllt wird.

Die erste Bedingung ist, wie man sieht, auf diese Weise vollständig erfüllt, da die Substanz sich immer in demselben Gefässe befindet, die äussere Oberfläche also identisch dieselbe ist.

Der Raum, in welchem man die Substanzen erkalten liess, war bei allen ein Cylinder von Messingblech. Den Apparat von Regnault zeigt Fig. 71. Das Gefäss hat einen Hals *aafe*; unten in demselben befindet sich ein kleiner Rand *aa*, auf welchem die am Stiele des Thermometers festgekittete Scheibe *bb* (Fig. 70) ruht, so dass der kleine mit der zu untersuchenden Substanz ge-

1) *Mayer*, Gesetze und Modificationen des Wärmestoffs. Erlangen 1796.
2) *Dulong* und *Petit*, Ann. de chim. et de phys. T. X.
3) *Neumann*, Poggend. Ann. Bd. XXIII.
4) *De la Rive* und *Marcet*, Ann. de chim. et de phys. T. LXXV und III. Série. T. II.
5) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Série. T. IX. Poggend. Ann. Bd. LXII.

nder sich gerade in der Mitte des Gefässes befindet. Um dann das fäss vollständig abzuschliessen, schiebt man über den Stiel des ıters eine Glasröhre, verschlossen und in ɀ *cd* luftdicht eingewelcher auf den am Messinggefässes be- Ring *ef* aufgesetzt ınn. Um den Ver- t luftdicht zu machen, gefetteter Lederring die beiden Ringe ge- ann werden dieselben n Ueberwurf fest ge- ler gepresst. Das mit a des Messinggefässes ung stehende Rohr *tv* zu einer Luftpumpe lie Luft bis zu 1,5$^{mm}$ gepumpt, und dann *v* vor der Lampe zu- n.

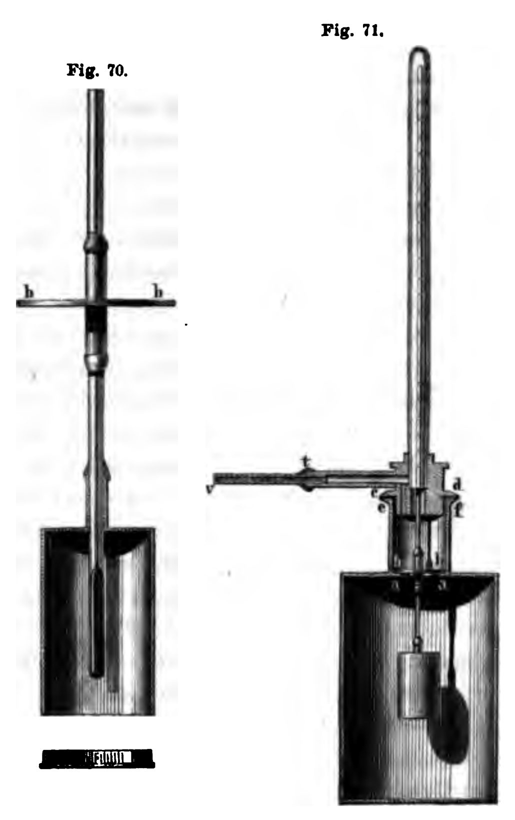


Fig. 70. Fig. 71.

in dem Apparate et- urückbleibt, kann kei- ıden Einfluss auf die ıen Resultate ausüben, ıtzt nur, dass bei allen dieselbe Luftmenge bt, da dann doch die Erkaltung immer unter denselben Umständen

störend ist es aber, wie Neumann zuerst bemerkte, wenn der innere ıt vollständig trocken ist, da dann später beim Abkühlen ein Ueber- der an der Aussenseite des mit der Substanz gefüllten Cylinders hlagenen Feuchtigkeit an die kältern Wände des äussern Gefässes ıd dadurch die Abkühlung beschleunigt wird. Dieser Einfluss wird schieden sein, je nach der specifischen Wärme der Substanz im Denn um die zu untersuchende Substanz zu erwärmen, ohne die des Gefässes, in welchem sie sich befindet, zu ändern, wird der er beschriebenen Weise vorgerichtete Apparat in warmes Wasser ge- so lange darin gelassen, bis das Thermometer im Innern der Sub- bestimmte Temperatur anzeigt. Da somit die Erwärmung von tritt, so ist im Innern der mit der Substanz gefüllte Cylinder am etwa vorhandene Feuchtigkeit schlägt sich also gerade auf dessen

Oberfläche nieder und zwar um so mehr, je langsamer sich derselbe erwärmt.

Um diese Störung zu vermeiden, trocknete Regnault den Apparat vor dem Beginne der Versuche dadurch aus, dass er ihn bis zu 40° erwärmte, dann evacuirte, in denselben dann Luft zurücktreten liess, welche durch Röhren hindurchgegangen war, die mit in Schwefelsäure getauchtem Bimstein gefüllt waren. Das wurde vielfach wiederholt, so dass man sicher sein konnte, dass alle Feuchtigkeit fortgenommen war.

Um nun die Erkaltungszeiten zu beobachten, bringt man den ganzen Apparat, wenn das Thermometer im Innern der Substanz etwa 35° zeigt, in ein grosses Gefäss, und umgibt ihn rings mit gestossenem Eise, so dass die Hülle und somit auch der innere Raum die Temperatur 0° annehmen. Man beobachtet das Thermometer und bemerkt genau mit einer Sekundenuhr die Zeiten, wenn das innere Thermometer 20°, 15°, 10°, 5° anzeigt, und erhält daraus die Dauer der Abkühlung von 20° auf 15°, 15° auf 10°, 10° auf 5°. Aus der Vergleichung der Erkaltungszeiten erhält man dann, wie wir sahen, das Verhältniss der specifischen Wärmen der verschiedenen Substanzen. Um dann die specifischen Wärmen in der gewählten Einheit zu erhalten, muss man einen Versuch mit einer Substanz anstellen, deren specifische Wärme man kennt. Es bedarf indess noch einer Correction an den erhaltenen Resultaten, da die zu untersuchenden Substanzen in einem Gefässe eingeschlossen sind, und da im Innern der Substanz sich das Gefäss des Thermometers befindet, welche ebenfalls mit erkalten. Dadurch wird bewirkt, dass nicht nur das Gewicht $p$ der zu untersuchenden Substanz, sondern auch das in allen Versuchen constante Gewicht $\Pi$ des Gefässes und Thermometers Wärme abgibt. Die Gleichung für die Erkaltungszeiten wird dadurch, wenn wir mit $K$ die Summe der Produkte aus den Gewichten des Gefässes, Glases, Quecksilbers und ihrer respectiven specifischen Wärmen bezeichnen,

$$\frac{SE}{P \cdot c + K} = \frac{\log t_0 - \log t}{x}$$

und die Gleichung, aus welcher sich das Verhältniss der specifischen Wärmen ergibt,

$$\frac{P' \cdot c' + K}{P \cdot c + K} = \frac{x'}{x}.$$

Die Grösse $K$ kann man nun entweder aus dem Gewichte und den aus Versuchen nach der Mischungsmethode bekannten specifischen Wärmen der Substanzen berechnen, oder dadurch erhalten, dass man zwei Versuche macht mit Substanzen, deren specifische Wärmen $c$ und $c'$ bekannt sind, und daraus dann $K$ berechnet, da dann in der letztern Gleichung nur $K$ unbekannt ist.

Die Resultate der nach dieser Methode angestellten Messungen der specifischen Wärmen fester Körper weichen von den nach der Mischungsmethode bestimmten Werthen nicht unbedeutend ab, und wie Regnault durch Versuche sich überzeugte, können die Resultate dieser Methode nicht auf äusserste Ge-

nauigkeit Anspruch machen. Er stellte zu dem Ende eine Reihe vergleichender Versuche mit aus salpetersaurer Silberlösung durch Kupfer gefälltem Silberpulver an, indem er das Pulver mehr oder weniger in dem kleinen Cylinder einstampfte. Die Resultate dieser Reihe zeigt folgende kleine Tabelle.

| Gewicht des eingestampften Silbers | Erkaltungszeiten von | | | Specifische Wärme berechnet aus den Erkaltungszeiten von | | | Specif. Wärme nach der Mischung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $20^0$—$15^0$ | $15^0$—$10^0$ | $10^0$—$5^0$ | $20^0$—$15^0$ | $15^0$—$10^0$ | $10^0$—$5^0$ | |
| 5,990gr | 166″ | 238″ | 316″ | 0,08535 | 0,08441 | 0,08519 | 0,05701 |
| 8,988 | 169 | 242 | 421 | 0,05844 | 0,05772 | 0,05781 | |
| 9,940 | 179 | 257 | 449 | 0,05749 | 0,05713 | 0,05749 | |
| 11,447 | 194 | 279 | 490 | 0,05609 | 0,05601 | 0,05666 | |
| 11,518 | 199 | 287 | 499 | 0,05777 | 0,05767 | 0,05793 | |
| 11,657 | 208 | 299 | 523 | 0,06069 | 0,06038 | 0,06093 | |
| 17,948 | 273 | 392 | 687 | 0,05634 | 0,05671 | 0,05654 | |
| 18,921 | 284 | 408 | 715 | 0,05616 | 0,05624 | 0,05650 | |

Es bedarf wohl keiner besondern Erwähnung, dass in allen den Fällen das Gefäss mit dem Pulver immer vollständig gefüllt war, und dass nur durch mehr oder minder starkes Einstampfen diese verschiedenen Mengen in dasselbe hinein gebracht wurden.

Wie man sieht, weichen diese Resultate bedeutend von einander und von dem durch die Mischungsmethode gefundenen Werthe ab. Wir müssen daraus schliessen, dass die Voraussetzungen dieser Methode nicht in aller Strenge erfüllt sind, und es ist leicht ersichtlich, welche derselben nicht genau sind.

Wir machten nämlich die Voraussetzung, dass die Wärme im Innern des Pulvers sich so rasch ausgliche, dass die Temperatur aller Schichten immer dieselbe sei; dieses ist nicht der Fall, da, wie wir bereits bei der Mischungsmethode erwähnten, die Pulver nur schlecht die Wärme zu leiten im Stande sind.

Diese Voraussetzung ist zwar für die Methode nicht durchaus erforderlich, wir haben sie nur der Einfachheit wegen gemacht, nothwendig ist es aber, dass die Wärmeleitungsverhältnisse bei allen verglichenen Versuchen dieselben sind, das heisst, dass am Schlusse jedes Versuches, wenn z. B. das innere Thermometer die Temperatur $5^0$ anzeigt, dass dann die Temperatur der entsprechenden Schichten dieselbe ist. Nehmen wir z. B. der Deutlichkeit wegen an, dass wenn das innere Thermometer $5^0$ anzeigt, in einem Falle die Hülle schon die Temperatur $4^0$ hat, und dass somit die Temperatur des Pulvers von aussen nach innen um $1^0$ Grad wachse. Mit diesem Versuche können dann nur solche verglichen werden, bei welchen die Vertheilung der Temperatur im Gefässe genau dieselbe ist, da nur dann von den Substanzen Wärmemengen abgegeben sind, welche in der angegebenen Weise vergleichbar sind. Je weniger rasch

die Temperaturen in dem Pulver sich ausgleichen, um so mehr Wärme muss unter sonst gleichen Verhältnissen abgegeben werden, damit das innere Thermometer die Temperatur 5° zeigt, um so grösser wird daher die berechnete specifische Wärme ausfallen.

Die Wärmeleitung hängt nun von der Substanz ab und von dem Grade in welchem das Pulver eingestampft ist; je fester es eingestampft ist, um so besser leitet es. Deshalb sind auch bei den Versuchen mit dem Silberpulver die specifischen Wärmen um so kleiner, je fester das Pulver eingestampft war. Da die beiden erwähnten Umstände von Einfluss sind, so lässt sich wegen dieser Fehlerquelle keine sichere Correction anbringen, für feste Substanzen ist daher diese Methode zur Erlangung exacter Resultate nicht geeignet.

Anders jedoch für Flüssigkeiten, dort fällt diese Fehlerquelle weg oder ist doch viel unbedeutender, dort ist unsere erste Voraussetzung, dass die Temperatur in der ganzen zu untersuchenden Masse dieselbe sei, fast erreicht. Denn die Flüssigkeiten leiten die Wärme alle fast gleich schlecht, wenn wir das Quecksilber ausnehmen; durch die leichte Beweglichkeit gleicht sich aber hier die Temperatur rasch aus, da die wärmere Flüssigkeit specifisch leichter ist als die kältere, somit hier, wo die Abkühlung von allen Seiten eintritt, Strömungen entstehen, welche die Schichten verschiedener Temperatur mischen.

Um die specifische Wärme der Flüssigkeiten nach dieser Methode zu bestimmen, wandte Regnault denselben Apparat an, nur ersetzte er das Silbergefäss zur Aufnahme der Substanzen durch eine dünne Glasröhre, welche unten in ein cylindrisches Gefäss erweitert war[1]). Die Erkaltungszeiten wurden dann mit denen des Wassers verglichen.

Wir haben bisher bei Besprechung der Erkaltungsmethode zwischen dem erkaltenden Körper und der Umgebung eine so geringe Temperaturdifferenz vorausgesetzt, dass das Newton'sche Erkaltungsgesetz als gültig angenommen werden durfte. Es ist das indess nicht erforderlich; die Methode kann auch bei beliebig grossen Temperaturdifferenzen angewandt werden, nur darf man sich dann nicht damit begnügen die Zeiten gleicher Temperaturerniedrigungen zu beobachten, sondern man muss direkt die Erkaltungsgeschwindigkeiten der zu untersuchenden Körper bestimmen. Wir wir §. 29 sahen, gibt uns die Erkaltungsgeschwindigkeit die Temperaturerniedrigung, welche der erkaltende Körper in der Zeiteinheit erfahren würde, wenn er während derselben genau so sich abkühlen würde, wie in dem betrachteten Moment, in welchem seine Temperatur eine bestimmte Höhe $t$ hat. Das Produkt aus der Erkaltungsgeschwindigkeit, der specifischen Wärme und dem Gewicht der erkaltenden Substanz gibt uns somit die Wärmemenge, welche der Körper in der Zeiteinheit unter dieser Voraussetzung abgeben würde. Füllt man nun ein Gefäss, dessen Wasserwerth gleich $\pi$ ist, mit dem Gewichte $p$ einer Flüssigkeit, deren

1) *Regnault,* Ann. de chim. et de phys. III. Série. T. IX. Poggend. Ann. Bd. LXII.

specifische Wärme gleich $c$ ist, und ist $v$ die der Temperatur $t$ entsprechende Erkaltungsgeschwindigkeit, so ist

$$(p \cdot c + \pi) \cdot v$$

die unter jener Voraussetzung in der Zeiteinheit abgegebene Wärmemenge.

Füllt man dasselbe Gefäss mit dem Gewichte $p_1$ einer zweiten Flüssigkeit, deren specifische Wärme gleich $c_1$ ist, und ist dann die derselben Temperatur $t$ entsprechende Erkaltungsgeschwindigkeit gleich $v_1$, so ist die jetzt in der Zeiteinheit abgegebene Wärmemenge

$$(p_1 c_1 + \pi) \cdot v_1 .$$

Diese beiden Wärmemengen sind nun einander gleich; denn ist $S$ die Oberfläche, $E$ das Emissionsvermögen des Gefässes und $f(t, \vartheta)$ irgend eine Function der Temperatur $t$ des Körpers und jener $\vartheta$ der Umgebung, so können wir die in der Zeiteinheit abgegebene Wärmemenge, vorausgesetzt, dass die Wärmeabgabe in derselben genau so erfolgt, wie in dem Momente, in welchem die Temperatur gleich $t$ ist, nach §. 29 ebenfalls schreiben

$$S E \cdot f(t, \vartheta).$$

Wird nun dafür gesorgt, dass die Temperatur $\vartheta$ der Umgebung bei beiden Versuchen dieselbe ist, so ist dieser Ausdruck für gleiche Werthe von $t$ immer derselbe, somit

$$(p \cdot c + \pi) \cdot v = (p_1 c_1 + \pi) \cdot v_1$$

demnach, wenn $c_1$ bekannt ist,

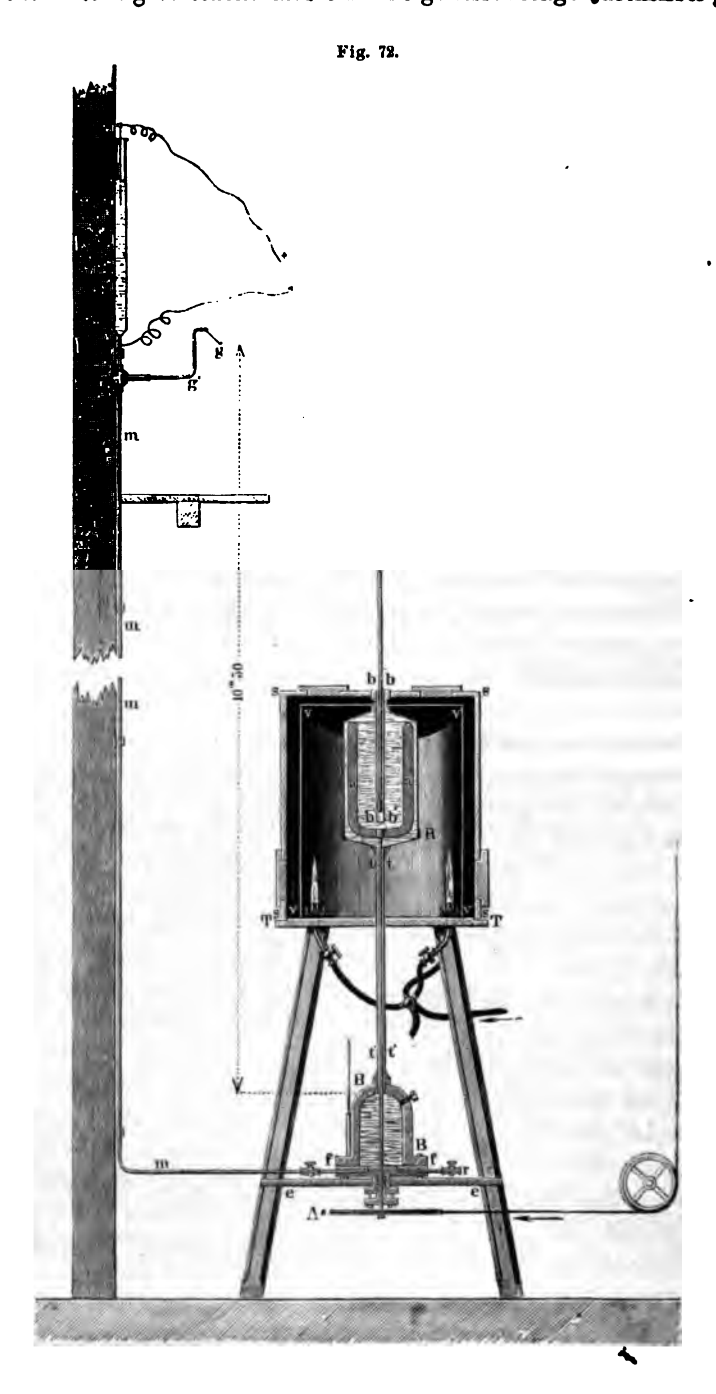
$$c = \frac{(p_1 c_1 + \pi) \frac{v_1}{v} - \pi}{p} .$$

In dieser Form ist die Methode der Erkaltung von Hirn angewandt worden, um die specifischen Wärmen einer Anzahl von Flüssigkeiten in sehr hohen Temperaturen zu bestimmen[1]). Der von ihm dazu benutzte Apparat ist derselbe, welchen er zur Untersuchung der Ausdehnung der Flüssigkeiten in hohen Temperaturen benutzte, und den wir im §. 8 beschrieben haben. Wie wir damals sahen, maass Hirn die Ausdehnung der Flüssigkeiten, indem er das bei einer Reihe von Temperaturen aus der Röhre $g' g$ Fig. 72 ausfliessende Quecksilber maass; indem er nun beobachtete, wann bei stattfindender Abkühlung die vorher ausgeflossenen Quecksilbermengen wieder in den Apparat zurücktraten, konnte er genau den Moment bestimmen, in welchem der ganze Apparat und damit die in ihm enthaltene Flüssigkeit eine bestimmte Temperatur hatte. Die Art der Ausführung der Versuche war folgende. Hatte der Apparat, genau geordnet wie zu den Ausdehnungsversuchen, die höchste Temperatur, welche die Ausgangstemperatur bei den Abkühlungsversuchen dienen sollte, erreicht, so wurde diese Temperatur eine Zeit lang constant erhalten. Während dieser

1) *Hirn*, Ann. de chim. et de phys. IV. Série. T. X.

Zeit wurde in das als Verlängerung von *mm* dienende $1^m$ lange, $0^m,025$ w
mit einer Theilung versehene Glasrohr eine gewisse Menge Quecksilber gefl

Fig. 72.



T förmig durchbohrte Hahn so gestellt, dass der innere Raum
3lasrohres mit dem Rohre *mm* in Verbindung, dagegen das Rohr
esperrt war. Dann wurde von oben her eine durch eine Schraube be-
Metallspitze in das cylindrische Glasgefäss so tief herabgelassen, dass
de das in demselben befindliche Quecksilber berührte. Die Berührung
ladurch markirt, dass durch dieselbe ein galvanischer Strom geschlossen
welcher ein Läutewerk in Bewegung setzte.
in wurde die Temperatur noch um einige Grade höher getrieben, und
l sie höher war als die zur Beobachtung der Erkaltung gewählte Aus-
mperatur, die Umhüllung des Kupfercylinders *RR* fortgenommen, der-
orgfältig abgewischt, und um die Umgebung des Cylinders bei allen
ien ganz gleich zu haben, 5$^{cm}$ unter demselben eine weissgestrichene
tte angebracht, welche aus zwei Stücken zusammengeschoben, nur die
pfercylinder tragende Röhre durchliess.
ı das jetzt freistehende Kupfergefäss *RR* sich abkühlte, so sank das
lber in dem Glasgefässe, und wenn das Quecksilber das Niveau der
ıkten Spitze erreichte, hatte das Gefäss und mit ihm die in demselben
ıne Flüssigkeit genau die als Ausgangspunkt gewählte Temperatur $t_0$
. Dieser Moment wurde durch das sofort eintretende Schweigen des
erks bezeichnet. Von diesem Augenblick an wurde ein Sekundenzähler
; gebracht und dann in die getheilte Glasröhre ein bestimmtes Gewicht
lber gebracht, nämlich so viel, wie nach den Ausdehnungsversuchen aus-
renn der Apparat von einer bestimmten Temperatur $t_1$ bis zu der als
gstemperatur gewählten Temperatur $t_0$ erwärmt wurde. Da der Contact
ecksilbers mit der Spitze dadurch wieder hergestellt war, so kam das
erk wieder in Gang und blieb in Gang, bis das Quecksilber wieder zum
der Spitze hinabgesunken war. Da nun damit genau so viel Flüssig-
den Kupfercylinder *RR* zurückgetreten war, als bei der Erwärmung des
tes von $t_1$ bis $t_0$ ausgetreten war, so war jetzt die Temperatur $t_1$ genau
. Die Zeit vom ersten bis zum zweiten Schweigen des Läutewerks, ge-
an dem Sekundenzähler, war also die Zeit, in der das Gefäss von $t_0$ auf $t_1$
gekühlt hatte. Es wurde dann wieder eine bestimmte Menge Quecksilber,
der Ausdehnung der Flüssigkeit von einer Temperatur $t_2$ bis zu der oben
nten Temperatur $t_1$ entsprach, eingefüllt, wieder beobachtet, in welcher
sselbe durch Abkühlung in den Apparat zurücktrat u. s. f., somit für
ihe von Temperaturen die Zeit beobachtet, zu welcher sie eintraten.
ährend aller Versuche wurde dafür gesorgt, dass die Temperatur der
ıng dieselbe war; die Versuche wurden zu dem Ende in einem grossen
angestellt, dessen Temperatur während der Dauer einer Versuchsreihe
n 1$^0$ schwankte.
e beobachteten Erkaltungszeiten wurden dann, in ähnlicher Weise wie
ng und Petit bei ihren Versuchen über die Erkaltung gethan hatten,
ine empirische Gleichung dargestellt, aus der dann in jedem Falle die

Erkaltungsgeschwindigkeiten für jede Temperatur berechnet wurden. Auf die Einzelheiten dieser Rechnungen einzugehen würde uns zu weit führen, wir verweisen deshalb auf die Originalabhandlung [1]). Nur sei hervorgehoben, dass Hirn zunächst seine Versuche mit Wasser anstellte, und dann die Erkaltungsgeschwindigkeiten der andern Flüssigkeiten mit denen des Wassers verglich.

Die Methode von Hirn ist von allen den Mängeln frei, welche der Anwendung der Erkaltungsmethode zur Bestimmung der specifischen Wärme der festen Körper im Wege stehen, da hier die erkaltende Flüssigkeit selbst als Thermometer benutzt wird, und da ausserdem durch Anwendung des Rührapparates dafür gesorgt ist, dass im Innern der Flüssigkeit überall dieselbe Temperatur ist. Es kann deshalb kein Zweifel daran bestehen, dass die in einem bestimmten Momente beobachtete auch die in der Flüssigkeit wirklich vorhandene Temperatur ist, ein Umstand, der, wie wir sahen, zur Anwendung der Erkaltungsmethode wesentlich ist, und der nicht zu erreichen ist, wenn man die Temperatur durch ein in den erkaltenden Körper eingesenktes Thermometer misst.

## §. 48.

**Specifische Wärme der Gase.** Zur Bestimmung der specifischen Wärme der Gase lassen sich im Princip dieselben Methoden anwenden, wie zur Bestimmung derjenigen der flüssigen und festen Körper. Die ersten Versuche, welche zur Bestimmung derselben gemacht wurden, waren daher auch genau in den vorher beschriebenen Weisen angestellt. Crawford [2]) erwärmte grosse mit Luft gefüllte Cylinder von Weissblech und tauchte sie in ein Wassercalorimeter. Aus der beobachteten Temperaturerhöhung des Wassers und der bekannten specifischen Wärme des Bleches erhielt er dann die specifische Wärme der Luft, gerade so, wie man diejenige einer eingeschlossenen Flüssigkeit finden würde. Lavoisier und La Place [3]) wandten das Eiscalorimeter an, indem sie im Innern desselben ein Schlangenrohr anbrachten und durch dasselbe unter constantem Drucke einen Strom erwärmten Gases gehen liessen, dessen Temperatur vor dem Eintritt und nach dem Austritt aus dem Calorimeter bestimmt wurde. Die specifische Wärme des Gases ergab sich dann aus der Menge des geschmolzenen Eises. Dieselbe Methode wandten dann Clement und Desormes [4]) an, um die specifische Wärme der atmosphärischen Luft zu bestimmen. Um diejenige der andern Gase zu erhalten, verglichen sie dieselbe mit derjenigen der atmosphärischen Luft. Sie füllten einen Ballon nach und nach mit verschiedenen Gasen, tauchten ihn in ein Gefäss mit Wasser von be-

1) Man sehe auch: „Fortschritte der Physik im Jahre 1867", dargest. von der physikalischen Gesellschaft zu Berlin. p. 380 ff., wo ich ein ausführliches Referat über die Versuche von Hirn gegeben habe.

2) *Crawford*, Gehler's Physik. Wörterb. II. Aufl. Bd. X. 1. Abthlg.

3) *Lavoisier* und *La Place*, ebendort p. 684.

4) *Clement* und *Desormes*, Journal de Physique. T. LXXXIX.

timmter höherer Temperatur, und bestimmten die Zeiten, in welchen der lallon mit dem darin enthaltenen Gase um eine bestimmte Anzahl Grade errärmt wurde. Die specifischen Wärmen der Gase wurden dann diesen Errärmungszeiten proportional gesetzt. Sie fanden auf diese Weise, dass die Erwärmungszeiten gleicher Volumina der Gase, welche unter demselben Druck n den Ballon eingefüllt wurden, sich verhielten bei Luft, Wasserstoffgas und Kohlensäure wie 1 : 0,64 : 1,48. Um gleiche Volumina dieser Gase gleich viel u erwärmen, bedarf es demnach Wärmemengen, die sich ebenfalls verhalten, ria 1 : 0,64 : 1,48; diese Zahlen geben also die specifischen Wärmen dieser lase, jene der Luft als 1 gesetzt, bezogen auf gleiche Volumina derselben. Ein Volumen Wasserstoffgas bedarf also darnach 0,64 derjenigen Wärmemenge, welche ein gleiches Volumen unter demselben Drucke genommener tmosphärischer Luft zu derselben Temperaturerhöhnng bedarf.

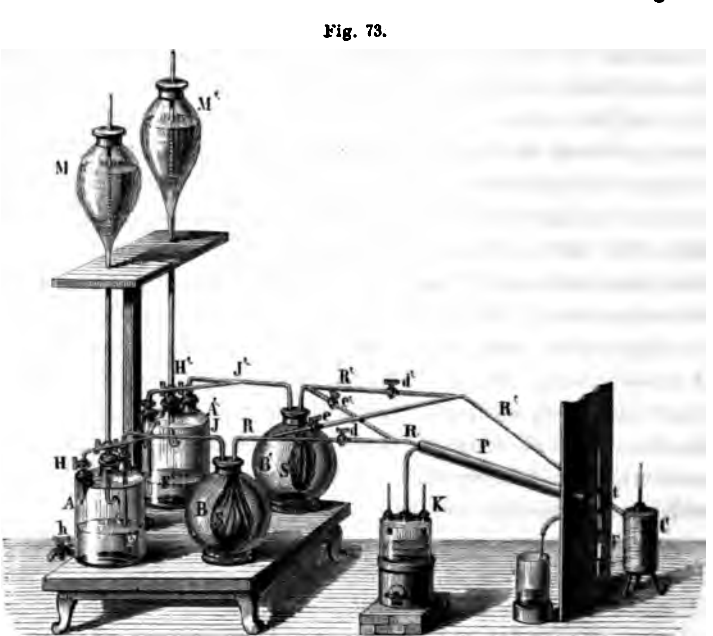
Wenn nun auch im Princip gegen die meisten der erwähnten Versuche ichts einzuwenden ist, so können dennoch die Resultate derselben kein Zurauen beanspruchen, und zwar deshalb nicht, weil die untersuchten Luftnengen zu klein sind, und deshalb die durch Abkühlung der angewandten uftmengen erzeugten Temperaturerhöhungen oder geschmolzenen Eismengen u gering sind, um mit Genauigkeit gemessen werden zu können. Gegen die ersuche von Clement und Desormes zur Vergleichung der specifischen Wärmen er verschiedenen Gase lässt sich indess auch ein principieller Einwurf machen, a die Annahme, dass die specifischen Wärmen der Gase den Zeiten gleicher Erwärmung proportional seien, nicht ohne weiteres zugegeben werden kann. Venn nämlich die Gase in verschiedenem Grade die Wärme zu leiten im tande sind, so wird bei gleicher oder selbst grösserer specifischer Wärme asjenige Gas sich rascher erwärmen, welches die Wärme besser leitet. Wie rir §. 35 sahen, ist nach den Versuchen von Magnus in der That den Gasen ine verschiedene Fähigkeit, die Wärme zu leiten, zuzuschreiben; die Versuche on Clement und Desormes können uns daher über das Verhältniss der specischen Wärmen der verschiedenen Gase keinen Aufschluss geben, besonders a gerade das Wasserstoffgas besser die Wärme zu leiten im Stande ist, als lie übrigen Gase.

Die ersten Versuche über die specifische Wärme der Gase, welche Anpruch auf Genauigkeit machen können, sind diejenigen der beiden französichen Physiker Delaroche und Bérard[1]). Dieselben wandten ebenfalls die lethode der Mischung an, wie schon früher Crawford, sie umgingen indess ie in dem geringen specifischen Gewichte der Gase liegende Schwierigkeit in ihr sinnreicher Weise. Den von denselben angewandten Apparat zeigt ig. 73. Um die Menge der dem Versuche unterworfenen Gase mit Genauigeit bestimmen zu können, ist es unerlässlich, dass die Gase unter einem con-

1) *Delaroche* und *Bérard*, Annales de chimie par Guyton de Morveau etc. LXXXV. p. 72 ff.

stanten, genau bestimmten Drucke in das Calorimeter eingeführt werden. Um die specifische Wärme der Gase unter genau definirbaren Bedingungen zu bestimmen, ist es ferner wesentlich, dass auch während der Erwärmung und Abkühlung der Druck des Gases nicht geändert werde. Um beides zu erreichen, wurde das dem Versuche zu unterwerfende Gas in eine Blase $S$ eingeschlossen,

Fig. 73.




welche an die Röhre $R$ angebunden war. Die Röhre $R$ führte durch den luftdicht schliessenden Deckel des Gefässes $B$, in welchem die Blase hing, zu dem Calorimeter $C$, welches sie als Schlangenrohr von circa 1,5 Meter Länge durchsetzte, dann weiter als Rohr $R'$ zu einer zweiten nicht mit Gas gefüllten Blase $S'$, welche in einem ganz ebenso eingerichteten Gefässe $B'$ hing, wie die Blase $S$. Durch den Deckel des Gefässes $B$ führte ebenfalls luftdicht eine Röhre in das Gefäss $A$, eine dreifach tubulirte Woulf'sche Flasche. Durch den mittlern Tubulus führt in dieselbe luftdicht die Ausflussröhre der Mariotte'schen Flasche $M$. Dieselbe ist mit einem Hahne verschliessbar; ist derselbe geöffnet, so fliesst das Wasser aus $M$ unter ganz constantem Drucke in die Flasche $A$. Dadurch wird dann die Luft aus der Flasche $A$ durch die mit einem Hahn $H$ verschliessbare Röhre $J$ in das Gefäss $B$ getrieben, und indem durch diese Luft diejenige des Gefässes $B$ comprimirt wird, treibt sie das in der Blase enthaltene Gas durch die Röhren $R$ und $R'$ in die Blase $S'$. Dieselbe bläht sich in Folge dessen auf und comprimirt die im Gefässe $B'$ enthaltene Luft, welche dann durch das Rohr $J'F'$ in die ebenfalls dreifach tubulirte Woulf'sche Flasche $A'$ strömt. Letztere ist zum Theil mit Wasser gefüllt, und das Rohr $F'$ mündet unter Wasser. Durch die in Blasen durch das Wasser des Gefässes

ufsteigende Luft wird die in letzterm enthaltene Luft comprimirt; damit aber ler Druck, unter welchem das Gas durch das Calorimeter strömt, nicht abnehme, liesst durch einen Hahn Wasser aus der sonst vollständig geschlossenen Flasche n dem Maasse ab, als Luft in dieselbe eindringt.

Man erhält auf diese Weise einen mit constanter Geschwindigkeit unter tets demselben Drucke durch das Calorimeter hindurchfliessenden Gasstrom, o lange, bis alles Gas aus der Blase $S$ in die Blase $S'$ hinübergetreten ist. Jm dann nicht die Blase $S$ neu füllen und $S'$ entleeren zu müssen, hatten )elaroche und Bérard ihren Apparat so eingerichtet, dass jetzt das Gas aus ler Blase $S'$ erwärmt und unter demselben Drucke durch das Calorimeter geührt wurde. Zu dem Ende befand sich auf der Flasche $A'$ eine ebensolche lariotte'sche Flasche wie auf $A$, aus dem dritten Tubulus der Flasche trat ine Röhre $H'J'$ hervor, welche sich mit der Röhre $J'$ vereinigte. Es wurden un die vorher geöffneten Hähne $d'$, $d$, $H$ geschlossen und der Zufluss des Vassers aus der Flasche $M$ in das Gefäss $A$ unterbrochen. Wurde dann der Iahn der Röhre $J'F'$ geschlossen, der Hahn $H'$ geöffnet und Wasser aus der lariotte'schen Flasche $M'$ in $A'$ fliessen gelassen, so trat die Luft durch $I'J'$ in $B'$ und comprimirte die Blase $S'$. Durch den jetzt geöffneten Hahn $c'$ rat dann das Gas in die Röhre $R$, durch das Calorimeter in die Röhre $R'$ und on dieser durch den jetzt geöffneten Hahn $e$ in die leere Blase $S$. Die durch las Aufblähen der Blase $S$ dann in $B$ comprimirte Luft trat dann durch den Röhrenzweig $JF$, dessen Hahn jetzt geöffnet wurde, in das Gefäss $A$, aus relchem dann, um den Druck constant zu erhalten, in dem Maasse, als Luft intrat, Wasser aus dem Hahne $h$ ausfloss.

Auf diese Weise strömte also das Gas wieder unter constantem Druck lurch das Calorimeter so lange, bis die Blase $S'$ entleert und $S$ gefüllt war. )arauf wurden alle Hähne wieder wie zu Anfang gestellt, und das Gas wieder us $S$ nach $S'$ übergeführt, und so fort, so dass man beliebig lange mit derelben Gasmenge einen constanten Gasstrom durch das Calorimeter führen onnte. Das Volumen des dem Versuche unterworfenen Gases ist gleich der usgeflossenen Wassermenge, und da man den Druck kennt, unter welchem las Gas steht, so kann man auch das Gewicht desselben berechnen.

Zur Erwärmung des Gases war die Röhre $R$ unmittelbar vor dem Calorineter von einer Blechhülle $P$ umgeben, durch welche die in dem Kochgefässe $K$ entwickelten Dämpfe aus siedendem Wasser hindurchgeführt wurden. Um lie Temperatur des Gases zu bestimmen, mit welcher dasselbe in das Calorineter eintrat, war zwischen dem Rohre $R$ und dem Calorimeter eine cylinderförmige Glasröhre $p$ eingeschaltet, durch welche das erwärmte Gas hindurchströmte, und in welcher ein Thermometer $t$ befestigt war. Da indess das Thernometer stets durch Ausstrahlung Wärme nach aussen abgibt, so konnte man nicht annehmen, dass die von demselben angegebene Temperatur jene des Gases sei; letztere musste vielmehr höher sein. Delaroche und Bérard nahmen aber an, dass die Temperatur des Gases das Mittel zwischen der von dem

Thermometer angegebenen und derjenigen der Dämpfe sei. Bei einem Versuche mit Luft z. B. war die Temperatur der Dämpfe 95°,6, diejenige, welche das Thermometer anzeigte, 92°,6; als diejenige des in das Calorimeter eintretenden Gases wurde daher 94°,1 C. gesetzt.

Um das Calorimeter vor einer Erwärmung durch Strahlung von dem Kochgefäss zu hüten, waren die Apparate in zwei Zimmer vertheilt, in dem einen befanden sich die Vorrichtungen zur Bewegung und Erwärmung des Gases, in dem andern das Calorimeter. Es konnte indess nicht vermieden werden, dass das Calorimeter durch Leitung Wärme erhielt, indem sich allmählich von $P$ aus die Wärme auch durch die Glasröhre $p$ zu demselben fortpflanzte. Diese Erwärmung wurde durch den Versuch bestimmt, indem man durch die Blechhülle $P$ Dämpfe ganz in derselben Weise und ebenso lange, wie bei den eigentlichen Versuchen hindurchleitete, ohne jedoch Gas in das Calorimeter eintreten zu lassen, und nun beobachtete, wie hoch die Temperatur des Calorimeters über diejenige der Umgebung dadurch erhoben werden konnte. Es wurde zu dem Ende einmal bei aufsteigender Temperatur beobachtet, und einmal bei absteigender, d. h. man liess einmal das Calorimeter sich erwärmen von der Temperatur der Umgebung aus und beobachtete, bei welcher Temperatur es nicht ferner mehr stieg; bei einem zweiten Versuche erwärmte man das Calorimeter vorher über die Temperatur der Umgebung, und beobachtete dann, wie weit dieselbe sank, wenn durch das Rohr $P$ Dämpfe hindurchgeleitet wurden. Es ergab sich im Mittel, dass allein durch diese Leitung der Wärme das Calorimeter um 2°,7 C. über die Temperatur der Umgebung, welche durchschnittlich 8° war, erhoben wurde.

Die Aufgabe, welche Delaroche und Bérard sich stellten, war nun eine doppelte, einmal die specifische Wärme der verschiedenen Gase im Verhältniss zu derjenigen der Luft zu bestimmen, und dann diejenige der Luft und somit die aller Gase im Verhältniss zu derjenigen des Wassers aufzusuchen.

Zur Lösung der erstern Aufgabe schlugen sie einen doppelten Weg ein; zunächst liessen sie durch das Calorimeter so lange das erwärmte Gas hindurchströmen, bis das Wasser eine constante Temperatur erhielt. Um nun genau zu bestimmen, um wie viel die Temperatur des Calorimeters durch das hindurchströmende Gas über die Temperatur der Umgebung erhoben werden konnte, wurde zunächst das Calorimeter bis nahe zu jener Temperatur erwärmt, und dann so lange Gas hindurchgeleitet, bis die Temperatur in 10 Minuten nicht mehr 0°,1 stieg. Dies war sehr nahe die höchste erreichbare Temperatur; dieselbe wurde notirt, sie sei $t_1$; darauf wurde dann das Calorimeter einige Grade weiter erwärmt, und dann, während stetig erwärmtes Gas hindurchging sich abkühlen gelassen. Es wurde wieder gewartet, bis die Temperatur des Calorimeters in 10 Minuten nicht 0°,1 C. sank, und die so beobachtete Temperatur $t_2$ gab ebenfalls sehr nahe das Maximum der durch das Hindurchleiten des Gases erreichbaren Temperatur an. Das Mittel aus diesen beiden Temperaturen $t_1$ und $t_2$ wurde dann als jene constante Temperatur genommen. Auf

ese Weise erhielten Delaroche und Bérard die in folgender kleinen Tabelle sammengestellten Resultate.

| Namen der Gase | Durch das Cal. in 10' geführte Mengen | Druck | Temperatur | | | Unterschied |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | des eintr. Gases | constante des Calor. | der Umgebung | |
| | Liter | Mm. | ° C. | ° C. | ° C. | ° C. |
| Luft . . . . . . | 36,91 | 740,5 | 97,60 | 22,90 | 7,26 | 15,64 |
| — | 30,53 | 754,8 | 97,30 | 25,59 | 9,77 | 15,82 |
| Wasserstoff . . | 37,84 | 749,4 | 95,80 | 22,42 | 8,04 | 14,38 |
| — | 31,50 | 754,5 | 95,70 | 26,05 | 12,01 | 14,04 |
| Sauerstoff . . . | 37,42 | 748,4 | 97,71 | 23,43 | 8,15 | 15,28 |
| — | 31,30 | 750,3 | 96,30 | 28,75 | 13,20 | 15,55 |
| Kohlensäure . . | 36,11 | 758,2 | 96,80 | 26,35 | 6,55 | 19,80 |
| — | 30,95 | 752,0 | 97,15 | 31,81 | 12,01 | 19,80 |
| Stickoxydgas . | 30,31 | 758,2 | 97,00 | 30,16 | 8,92 | 21,24 |
| Oelbildendes Gas | 30,85 | 750,0 | 97,35 | 33,68 | 9,25 | 24,43 |
| Kohlenoxyd . . | 30,85 | 753,5 | 97,55 | 24,74 | 8,47 | 16,27 |

Die specifische Wärme der untersuchten Gase, bezogen auf diejenige der ıft als Einheit, ergibt sich aus diesen Versuchen auf folgende Weise.

Wenn die Temperatur des Calorimeters constant geworden ist, so ist e demselben durch das erwärmte Gas und durch die Leitung zugeführte ärme derjenigen gleich, welche dasselbe durch Strahlung in derselben it nach aussen abgibt. Ist nun die in der Zeiteinheit durch das Calorimeter ndurchgeführte Gewichtsmenge des Gases gleich $P$, die specifische Wärme sselben gleich $c$, ist ferner die Temperatur des eintretenden Gases gleich , die des austretenden Gases, welche wir der Einfachheit wegen gleich rjenigen des Calorimeters setzen wollen, (sie war in der That immer etwas von verschieden), gleich $t$, so gibt dieses Gas an das Calorimeter ab die ärmemenge

$$P \cdot c\,(T - t);$$

t nun ferner die in der Zeiteinheit durch Leitung dem Calorimeter zugessene Wärme gleich $w$, so erhält dasselbe in der Zeiteinheit die Wärmeenge

$$Pc\,(T - t) + w.$$

Das Calorimeter gibt nun in derselben Zeit so viel Wärme ab, dass seine mperatur constant gleich $t$ ist; diese Wärmeabgabe können wir der Temraturdifferenz des Calorimeters und der Umgebung proportional setzen; ist her die Temperatur der Umgebung gleich $\vartheta$, und $a$ ein constanter Coefficient, ist die abgegebene Wärme

$$a\,(t - \vartheta).$$

Da nun die aufgenommene der abgegebenen Wärmemenge gleich ist, so haben wir

$$P \cdot c\,(T - t) + w = a\,(t - \vartheta).$$

Zur Bestimmung von $w$ dient nun der vorläufige Versuch, wonach, wenn kein Gas durch das Calorimeter strömte, also $P = 0$ war, $t - \vartheta$ gleich 2,7 ist. Es ist demnach

$$w = a \cdot 2{,}7$$

und somit

$$Pc\,(T - t) + a \cdot 2{,}7 = a\,(t - \vartheta)$$

$$Pc\,(T - t) = a\,(t - 2{,}7 - \vartheta).$$

Bedeuten nun $P'$, $c'$, $T'$, $t'$, $\vartheta'$ dasselbe wie soeben, wenn anstatt des Gases atmosphärische Luft durch das Calorimeter geführt wird, so ist ebenso

$$P'c'\,(T' - t') = a\,(t' - 2{,}7 - \vartheta'),$$

und somit

$$\frac{Pc\,(T - t)}{P'c'\,(T' - t')} = \frac{t - 2{,}7 - \vartheta}{t' - 2{,}7 - \vartheta'},$$

oder

$$\frac{c}{c'} = \frac{P'}{P} \cdot \frac{T' - t'}{T - t} \cdot \frac{t - 2{,}7 - \vartheta}{t' - 2{,}7 - \vartheta'}.$$

Man erhält auf diese Weise die specifische Wärme der Gase, bezogen auf diejenige der atmosphärischen Luft, und zwar für gleiche Gewichte; d. h. das Verhältniss $\frac{c}{c'}$ gibt uns an, wie viel mehr Wärme eine gegebene Quantität eines Gases zur Temperaturerhöhung um 1° bedarf, als ein gleiches Gewicht atmosphärische Luft. Man kann daraus aber leicht auch die specifische Wärme der Gase für gleiche Volume erhalten, d. h. bestimmen, um wie viel mehr Wärme ein gegebenes Volumen Gas zur Temperaturerhöhung um 1° bedarf, als ein gleiches Volumen unter demselben Drucke stehende atmosphärische Luft. Denn ist $d$ die Dichtigkeit des Gases, so ist

$$\frac{P'}{P} = \frac{V'}{V \cdot d},$$

somit

$$d \cdot \frac{c}{c'} = \frac{V'}{V} \cdot \frac{T' - t'}{T - t} \cdot \frac{t - 2{,}7 - \vartheta}{t' - 2{,}7 - \vartheta'},$$

die specifische Wärme des Gases bezogen auf jene der Luft als Einheit für gleiche Volume.

Die zweite von Delaroche und Bérard angewandte Methode bestand darin, dass sie die Gasmengen verglichen, welche das Calorimeter um die gleiche Anzahl von Graden erwärmten. Um bei diesen Versuchen von der Temperatur der Umgebung unabhängig zu sein, wandten sie die schon früher erwähnte Rumford'sche Compensationsmethode an. Sie kühlten das Calorimeter zunächst unter die Temperatur der Umgebung ab, und begannen dann die durchfliessenden Gasmengen zu beobachten, wenn die Temperatur des Calori-

ers gerade 2⁰ niedriger war als diejenige der Umgebung, und setzten das rchleiten des Gases so lange fort, bis die Temperatur des Calorimeters $2^0$ er war als diejenige der Umgebung. Es wird bei diesen Versuchen die npensation in der That vollständig erreicht, denn es wird hier die Tematur des Calorimeters proportional der Zeit zunehmen, da immerfort das derselben hohen Temperatur eintretende Gas auf fast dieselbe um circa niedrigere Temperatur abgekühlt wird, also in der That das Calorimeter in r Zeiteinheit fast genau dieselbe Wärmemenge von dem abgekühlten Gase ilt. Das Calorimeter gibt deshalb in der zweiten Hälfte der Versuchsdauer genau so viel Wärme an die Umgebung ab, als es in der ersten von dort ilt; die Temperatur der Umgebung kann daher auf die Versuche durchaus nen störenden Einfluss ausüben. Bezeichnet nun $x$ die in allen Versuchen ch zu setzende, durch Leitung dem Calorimeter zugekommene Wärmege, $P$ die Menge des durchgeströmten Gases, welches das Calorimeter um C. erwärmte, $T$ seine anfängliche, $t$ diejenige Temperatur, mit welcher Gas das Calorimeter verliess, ist ferner $M$ der Wasserwerth des Caloriers, so haben wir

$$Pc\,(T - t) + x = M\,.\,4.$$

Ist dagegen $P'$ die Menge, $T'$ die Anfangs-, $t'$ die Endtemperatur der t, welche ebenfalls das Calorimeter um $4^0$ erwärmt hat, so haben wir dort

$$P'c'\,(T' - t') + x = M\,.\,4,$$

it

$$\frac{c}{c'} = \frac{P'\,(T' - t')}{P\,(T - t)}.$$

Wenn also bei allen Versuchen die Gase auf die gleiche Temperatur rmt waren, und stets zu derselben Temperatur abgekühlt wurden, rerhalten sich die specifischen Wärmen umgekehrt, wie die Mengen der e, welche dem Calorimeter die gleiche Temperaturerhöhung von $4^0$ eilten.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate weichen nur wenig von nach der ersten erhaltenen ab, wir werden sie nachher in einer Tabelle immenstellen.

Um die specifische Wärme der Gase in der allgemein gewählten Einheit, enigen des Wassers zu erhalten, ist es erforderlich, diejenige eines Gases der des Wassers zu vergleichen. Delaroche und Bérard wählten dazu die ;, und wandten zur Bestimmung der specifischen Wärme derselben drei chiedene Methoden an.

Die erste schloss sich unmittelbar an die erste der beschriebenen Versreihen; es wurde durch das Calorimeter anstatt der Luft heisses Wasser inem constanten Strome hindurchgeführt. Man fand, dass wenn in derm Zeit, in welcher die vorhin angegebenen Gasmengen durch das Calorir strömten, 37,75 Gr. Wasser durch dasselbe hindurchgingen und sich um 07 abkühlten, dass dann das Calorimeter constant eine um $20^0{,}71$ höhere

Temperatur anzeigte als die Umgebung. Um daraus die specifische Wärme der Luft, bezogen auf jene des Wassers, zu berechnen, hat man die oben abgeleitete Gleichung anzuwenden

$$\frac{c}{c'} = \frac{P'}{P} \cdot \frac{T' - t'}{T - t} \cdot \frac{t - 2{,}7 - \vartheta}{t' - 2{,}7 - \vartheta},$$

worin jetzt die nicht accentuirten Buchstaben für Luft, die accentuirten für Wasser gelten, also $c' = 1$ ist. Im Mittel aus zwei Versuchen erhielten Delaroche und Bérard so

$$c = 0{,}2498.$$

Die specifische Wärme der Luft lässt sich ebenfalls aus jenen Versuchen bestimmen, bei welchen durch die durch das Calorimeter hindurchgeführte Gasmenge die Temperatur desselben constant erhalten wurde. Es ist nur nothwendig, dass man die in der Zeiteinheit von dem Calorimeter nach aussen abgegebene Wärmemenge kennt. Denn dieser Wärmemenge ist jene gleich, welche dem Calorimeter in derselben Zeit zugeführt wird. Um dieselbe zu erhalten, beobachteten Delaroche und Bérard, um wie viel Grad das Calorimeter sich abkühlte, wenn nach Erreichung der constanten Temperatur der Zutritt des erwärmten Gases gehemmt wurde. So fanden sie z. B. bei einem Versuche, bei welchem die Temperatur constant $15^0{,}73$ höher war als die der Umgebung, wenn in jeder Minute 4,54 Gr. Luft durch das Calorimeter gingen und sich um $72^0{,}41$ C. abkühlten, dass nach Abschluss des Gases die Temperatur des Calorimeter in 20 Minuten um $2^0{,}84$ C. sank. Der Wasserwerth des Calorimeters war in diesem Falle gleich 596,8 Gramm Wasser.

Man kann daraus die specifische Wärme der Luft bestimmen wie folgt. Wir setzten vorhin die in der Zeiteinheit von dem Calorimeter abgegebene Wärmemenge der Temperaturdifferenz zwischen demselben und der Umgebung proportional und erhielten dann die Gleichung

$$Pc\,(T - t) = a\,(t - 2{,}7 - \vartheta).$$

Durch die vorhin angegebenen Grössen ist in dieser Gleichung $P = 4{,}54$, $T - t = 72{,}41$, $t - \vartheta = 15^0{,}73$. Es bedarf also zur Bestimmung von $c$ noch der Kenntniss von $a$, und diese lässt sich aus der beobachteten Abkühlung berechnen. Die in den 20 Minuten von dem Calorimeter abgegebene Wärmemenge betrug, da das Calorimeter gleich $596{,}8^{gr}$ Wasser war,

$$0{,}5968 \,.\, 2{,}84 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Diese Wärmemenge gab das Calorimeter ab, während es stetig um $2^0{,}84$ C. erkaltete; unter Voraussetzung, dass die Wärmeabgabe der Temperaturdifferenz zwischen dem Calorimeter und der Umgebung proportional ist, würde die Wärmeabgabe genau dieselbe gewesen sein, wenn das Calorimeter während jener 20 Minuten den mittlern Ueberschuss der Temperatur über diejenige der Umgebung gehabt hätte zwischen jenen, welche es zu Anfang und zu Ende dieser 20 Minuten besass. Dann wird unter Beachtung, dass durch Leitung von dem Erwärmungsapparat dem Calorimeter in der Zeiteinheit $a \,.\, 2{,}7$ Wärme-

einheiten zugeführt werden, die in jener Zeit abgegebene Wärmemenge sich ebenfalls darstellen lassen durch

$$a\,(15{,}73 - 0{,}5 \,.\, 2{,}84 - 2{,}7) \,.\, 20,$$

somit haben wir zur Berechnung von $a$ die Gleichung

$$a \,.\, 20 \,.\, 11{,}61 = 0{,}5968 \,.\, 2{,}84$$

$$a = \frac{0{,}5968 \,.\, 2{,}84}{20 \,.\, 11{,}61} = 0{,}00725.$$

Hiernach wird die specifische Wärme der Luft sich ergeben aus der Gleichung

$$0{,}00454 \,.\, c \,.\, 72{,}41 = 0{,}00725\,(15{,}73 - 2{,}7)$$

$$c = \frac{0{,}00725 \,.\, 13{,}03}{0{,}00454 \,.\, 72{,}41} = 0{,}286.$$

Delaroche und Bérard berechneten diesen Versuch in etwas anderer Weise; sie bestimmten nach dem in §. 26 angeführten Erkaltungsgesetz, dessen Richtigkeit sie für diesen Fall annahmen, aus der beobachteten Abkühlung die Temperaturabnahme des Calorimeters in der ersten Minute nach Unterbrechung des Gasstromes. Den hieraus sich ergebenden Wärmeverlust des Calorimeters nahmen sie dann auch für den in einer Minute während der Durchleitung des Gases und durch die Abkühlung desselben ersetzten Wärmeverlust an. Sie berechneten darnach

$$c = 0{,}2898.$$

Der dritte Weg, welchen Delaroche und Bérard zur Bestimmung der specifischen Wärme der Luft einschlugen, benutzte die Versuche der zweiten der vorhin angegebenen Reihen, indem sie die Gewichtsmengen und Abkühlung der Luft beobachteten, welche dem Calorimeter eine Temperaturerhöhung von 4° C. ertheilten. Sie erhielten aus einem Versuche, bei welchem 108,32 Gramm Luft angewandt wurden, welche sich um 85° C. abkühlten und dabei ein Calorimeter, dessen Wasserwerth gleich 580 Gramm war, um 4° C. erwärmten, unter Vernachlässigung der dem Calorimeter während dieser Zeit durch Leitung zugeflossenen Wärme

$$c = 0{,}2697.$$

Als die specifische Wärme der Luft nahmen sie dann das Mittel aus diesen drei auf ganz verschiedenen Wegen erhaltenen Werthen, nämlich

$$c = 0{,}2669.$$

Um nun die specifischen Wärmen der andern Gase zu erhalten, waren die vorher gefundenen Zahlen, welche die specifischen Wärmen der Gase, diejenige der Luft gleich 1 gesetzt, angaben, mit dieser Zahl zu multipliciren.

Die folgende Tabelle enthält die von diesen beiden Physikern erhaltenen Resultate zusammengestellt; die erste Columne die aus der zweiten Versuchsreihe gefundenen Werthe der specifischen Wärmen, diejenige eines gleichen Volumens Luft gleich 1 gesetzt, die zweite Columne dieselben Werthe aus der ersten Versuchsreihe, die dritte die specifischen Wärmen der Gase, diejenigen

eines gleichen Gewichtes Luft gleich 1 gesetzt, und die letzte diejenige eines gleichen Gewichtes Wasser gleich 1 gesetzt.

**Tabelle der specifischen Wärme der Gase.**

| Namen der Gase | Specifische Wärme | | | |
|---|---|---|---|---|
| | gleicher Volume, die der Luft = 1 | | gleicher Gewichte, | |
| | | | die der Luft = 1 | die des Wassers = 1 |
| Luft . . . . . . . . | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 0,2669 |
| Sauerstoff . . . . . | 0,9740 | 0,9765 | 0,8848 | 0,2361 |
| Wasserstoff . . . . | 0,8930 | 0,9033 | 12,3400 | 3,2936 |
| Stickstoff . . . . . . | — | 1,0000 | 1,0318 | 0,2754 |
| Kohlensäure . . . . | 1,3110 | 1,2583 | 0,8280 | 0,2210 |
| Stickstoffoxyd . . . | 1,3150 | 1,3503 | 0,8878 | 0,2369 |
| Oelbildendes Gas. . | 1,6800 | 1,5530 | 1,5763 | 0,4207 |
| Kohlenoxydgas . . . | 0,9830 | 1,0340 | 1,0805 | 0,2884 |

Wenn sich nun auch nicht leugnen lässt, dass die Versuche von Delaroche und Bérard mit einer musterhaften Umsicht ausgeführt sind, welche denselben immer ihren Werth bewahren wird, so wird die Zuverlässigkeit der erhaltenen Resultate doch durch einige Umstände, die man den Experimentatoren indess nicht zur Last legen kann, getrübt. Es ist das zunächst die Unsicherheit der Temperaturbestimmung des eintretenden Gases, welche, wie wir sahen, nicht direkt beobachtet, sondern als Mittel aus zwei Beobachtungen erhalten wurde. Der dadurch entstehende Fehler ist indess nur klein, selbst wenn in der Temperaturbestimmung ein ziemlich grosser Fehler begangen wäre. Wäre z. B. die Temperaturbestimmung in dem vorhin berechneten Versuche zur Bestimmung der specifischen Wärme der Luft um 1° fehlerhaft gewesen, hätte also die Abkühlung des Gases anstatt 72,41 betragen 71,41 oder 73,41, so würde d[illegible] durch die specifische Wärme der Luft anstatt 0,286 entweder 0,291 oder 0,28[illegible]. Wichtiger sind aber die Fehler, die daraus entstehen, dass bei den Versuchen kein Gas trocken, und ausser der Luft kein Gas rein sein konnte. Die Luft nämlich, welche durch Compression der Blase $S$ das Gas durch das Calorimeter trieb, war immer mit Wasser in Berührung, also feucht. Dadurch mussten die Blasen feucht werden und somit auch das in denselben enthaltene Gas. Dass die Gase nicht rein sein konnten, hat ebenfalls seinen Grund darin, dass die Blasen $S$ und $S'$, in welchen die dem Versuche unterworfenen Gase angesammelt waren, ausserhalb stets mit Luft in Berührung waren. Wir wir aber im ersten Theile (§. 113) sahen, vermag eine thierische Membran zwei Gase nicht von einander zu trennen, es tritt durch dieselbe eine Mischung der Gase ein. Wie gross der Einfluss dieser beiden Fehlerquellen ist, lässt sich auch nicht annähernd schätzen.

Diese Fehlerquellen veranlassten deshalb später mehrere Physiker, neue Versuche über die specifische Wärme der Gase anzustellen. Haycraft[1]) vermied den durch die Anwendung der Blasen entstehenden Fehler, indem er die Gase in Gasometern aufbewahrte und aus denselben mittels Pumpen durch das Calorimeter treiben liess. Um die specifische Wärme der Gase mit derjenigen der Luft bequem vergleichen zu können, stellte er zwei genau gleich gearbeitete und gleich grosse Calorimeter neben einander; durch das eine derselben trieb Haycraft atmosphärische Luft, durch das andere genau die gleiche Quantität des zu untersuchenden Gases. Beide Gase wurden in einem gemeinschaftlichen Heizapparate, der dem von Delaroche und Bérard ähnlich war, auf dieselbe Temperatur erwärmt. Da die gleichen Gasmengen und zwar von gleicher Temperatur angewandt wurden, so verhielten sich die specifischen Wärmen der Gase und der Luft einfach wie die Temperaturerhöhungen der Calorimeter. Zur Controle der Gleichheit der Calorimeter wurde dann noch abwechselnd das eine, abwechselnd das andere Calorimeter von der Luft erwärmt.

Haycraft schloss aus seinen Versuchen, den frühern Resultaten entgegen, dass die specifischen Wärmen aller Gase bei gleichem Volumen und gleichem Drucke dieselben seien, dass also gleiche Volumina der verschiedensten Gase, wenn sie unter demselben Drucke stehen, die gleiche Wärmemenge zu derselben Temperaturerhöhung bedürfen. Die specifischen Wärmen der Gase wären demnach den Dichtigkeiten derselben umgekehrt proportional, das heisst gleiche Gewichtsmengen verschiedener Gase brauchen zu gleicher Temperaturerhöhung Wärmemengen, welche den Dichtigkeiten der Gase umgekehrt proportional sind.

Delarive und Marcet[2]) unternahmen dann ebenfalls eine Untersuchung der specifischen Wärme der Gase im Verhältniss zu derjenigen der Luft. Die von ihnen benutzte Methode kam im wesentlichen mit derjenigen von Clement und Desormes überein. Sie füllten einen dünnwandigen Glasballon, dessen Hals aus einer engen Röhre bestand, mit Gas unter bestimmtem Drucke. Der Hals war doppelt gebogen, und das Ende desselben tauchte in Quecksilber. Da das Gas des Ballons immer unter einem geringern Drucke stand als demjenigen der Atmosphäre, so war stets eine Quecksilbersäule in dem Halse erhoben, deren Höhe die Spannung des eingeschlossenen Gases angab. Der Glasballon wurde dann in der Mitte einer kupfernen Kugel befestigt, welche möglichst luftleer gepumpt wurde. Zunächst wurde nun die Kupferkugel in Wasser von bestimmter niedriger Temperatur gebracht und so lange darin gelassen, bis der ganze Apparat mit dem eingeschlossenen Gase die Temperatur des Wassers angenommen hatte. Da das eingeschlossene Gas zugleich als Luftthermometer wirkte, so liess sich das mit Genauigkeit aus der Unbeweglichkeit des Quecksilbers im Halse des Ballons entnehmen. Hatte der Apparat die

1) *Haycraft*, Edinb. Philos. Transactions. T. X. Gilbert, Annalen. Bd. LXXVI.
2) *Delarive* und *Marcet*, Poggend. Ann. Bd. X u. XVI.

niedrige Temperatur angenommen, so wurde er in ein Gefäss mit warmem Wasser eingetaucht, und an dem Sinken der Quecksilbersäule im Halse des Glasballons die Temperatur beobachtet, bis zu welcher das Gas in einer bestimmten Zeit stieg. Bei einer Versuchsreihe z. B. war die Temperatur des kältern Wassers genau 12°,5 C., bis zu dieser Temperatur war also das in dem Ballon eingeschlossene Gas abgekühlt. Darauf wurde der Apparat schnell in Wasser von 31° C. getaucht, und nun beobachtet, um wie viel Grade die Temperatur des Gases in 8 Minuten stieg.

Da bei allen Versuchen die Umstände ganz dieselben waren, so wurde angenommen, dass in gleichen Zeiten aus dem erwärmten Wasser genau dieselbe Wärmemenge in den Apparat und somit in die eingeschlossenen Gase übergehe, und deshalb die specifische Wärme der Gase der Temperaturerhöhung der Gase umgekehrt proportional gesetzt. Delarive und Marcet fanden, dass bei allen von ihnen untersuchten Gasen die Temperaturerhöhungen in gleichen Zeiten dieselben seien; sie schlossen daher, dass gleiche Volumina der Gase, wenn sie unter demselben Drucke stehen, die gleiche Wärmemenge zu gleicher Temperaturerhöhung erfordern, oder dass die specifischen Wärmen der Gase ihren Dichtigkeiten umgekehrt proportional seien. Sie gelangten also zu denselben Resultate wie Haycraft.

Spätere Versuche von Delarive und Marcet indess[1]), welche nach einer Methode angestellt sind, welche gewissermaassen eine Umkehrung der von Delaroche und Bérard angewandten ist, führten sie für zwei Gase zu andern Resultaten. Sie ersetzten in der Kupferkugel den mit Gas gefüllten Glasballon durch ein kleines mit Terpentinöl gefülltes kupfernes Calorimeter, durch dessen Mitte ein Schlangenrohr hindurchging. Der Apparat wurde erwärmt und dann in Wasser von niedrigerer Temperatur getaucht. Man beobachtete dann die Abkühlung des Calorimeters an einem empfindlichen in das Terpentinöl gesenkten Thermometer, wenn durch das Schlangenrohr keine Luft hindurchging, oder wenn Luft oder ein anderes Gas hindurchging. Je grösser nun die specifische Wärme eines Gases war, um so rascher kühlte sich das Calorimeter ab; aus der Differenz der Abkühlungszeiten, wenn Gas oder Luft hindurchströmte, und jener, wenn das Schlangenrohr geschlossen war, liessen sich dann die specifischen Wärmen der Gase berechnen. Für die specifische Wärme des ölbildenden Gases fanden sie auf diesem Wege 1,5309 aus zwei Versuchen, und für jene der Kohlensäure 1,222. Delaroche und Bérard fanden für ersteres 1,5530, für letztere 1,2583. Die Unterschiede sind, wie man sieht, klein, so dass durch diese Versuche schon die frühere Arbeit dieser Physiker, sowie die Sätze von Haycraft widerlegt werden.

Noch nach einer andern, wesentlich von den beschriebenen verschiedenen Methode sind Versuche zur Bestimmung der specifischen Wärme der Gase

1) *Delarive* und *Marcet*, Ann. de chim. et de phys. T. LXXV.

angestellt worden, und zwar gleichzeitig von zwei Physikern, von Apjohn [1]) und Suermann [2]). Dieselben suchten aus der Abkühlung eines trocknen Gasstromes, welcher bei einer bestimmten Temperatur durch mit Wasser benetzten Musselin hindurchströmte und sich daher mit Wasserdampf sättigte, die specifische Wärme der Gase zu bestimmen. Principiell ist gegen diese Methode nichts einzuwenden; denn bei einer bestimmten Temperatur verdampft eine bestimmte Menge Wasserdampf, und bei passender Geschwindigkeit des Gasstromes kann man sicher sein, dass derselbe sich ganz mit Wasserdampf sättige, also jene Menge Wasserdampf aufnimmt, welche sich bildet; ferner wird bei der Bildung des Dampfes eine bestimmte Menge von Wärme gebunden, welche grösstentheils oder doch immer in gleichem Verhältnisse dem Gase entzogen wird. Es ist daher theoretisch möglich, die specifische Wärme der Gase auf diesem Wege zu erhalten. Wenn man aber erwägt, wie indirekt dieser Weg ist, und welch eine Menge von Erfahrungsgrössen zur Berechnung der Versuche verlangt werden, die wenigstens damals noch nicht alle mit Sicherheit bekannt waren, so wird man die auf diesem Wege erlangten Resultate nicht denen von Delaroche und Bérard vorziehen, vielmehr in der Abweichung der von diesen erhaltenen Zahlen von jenen, welche Apjohn und Suermann erhielten, einen Grund gegen die Anwendbarkeit dieser Methode erkennen.

Die Versuche von Delaroche und Bérard sind es demnach, welche das höchste Vertrauen verdienen. Dafür sprechen auch die Resultate, zu denen Regnault bei einer Untersuchung über die specifische Wärme der Gase gelangte [3]). Regnault's Versuchsmethode unterscheidet sich von derjenigen, welche Delaroche und Bérard anwandten, im Princip gar nicht, sie ist jedoch von den Fehlern befreit, welche wir bei den frühern Versuchen rügten.

Um einen constanten Strom des zu untersuchenden Gases zu erhalten, wandte Regnault grosse Behälter an, welche mit dem Gase unter einem bestimmten, durch ein offenes Quecksilbermanometer gemessenen Drucke gefüllt wurden. Der Behälter stand in einem grossen Gefässe voll Wasser, um seine Temperatur constant zu erhalten. Von diesem Behälter aus führte eine Röhrenleitung durch den Erwärmungsapparat und das Calorimeter.

Wenn das Gas aus dem Behälter ausfloss, musste der Druck in demselben und dadurch die Geschwindigkeit des Gasstromes kleiner werden. Um indess die letztere constant zu erhalten, war in der Röhrenleitung der kleine Apparat Fig. 74 angebracht. In denselben trat das Gas durch die Röhre *RR* ein, floss dann durch den von dem Stift *CD* freigelassenen Raum und strömte dann durch die Röhre *G* weiter zu dem Erwärmungsapparat und dem Calorimeter. In den obern Theil des Stiftes war eine Schraube eingeschnitten, so dass der

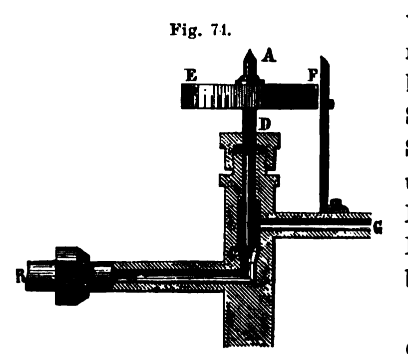
1) *Apjohn*, Philosoph. Magazin. N. XLI, LXXXII, LXXXIII.

2) *Suermann*, Dissertatio de calore fluidorum elasticorum specifico. Trajecti ad Rhenum 1836. Poggend. Ann. Bd. XLI.

3) *Regnault*, Mémoires de l'Académie des sciences de l'Institut de France. XXVI.

selbe durch Drehung der Scheibe $E$ gehoben oder gesenkt werden konnte. Der Rand der Scheibe war getheilt, und ein fester Index, an welchem derselbe vorbeipassirte, gab die Grösse der jedesmaligen Drehung an. Wie man sieht, konnte durch Heben oder Senken der Schraube die Röhrenleitung an dieser Stelle erweitert oder verengert werden, und so die Schwächung des Gasstromes in Folge der Abnahme des Druckes durch Erweiterung der Röhrenleitung aufgehoben werden.

Fig. 71.




Um sich von der Beständigkeit des Gasstromes zu überzeugen, war hinter der Röhre $G$ seitlich an der Röhrenleitung bei $t$ (Fig. 75) ein kleines Manometer angebracht, um den Druck des strömenden Gases an dieser Stelle zu messen. Es wurde nun durch Drehen der Schraube dafür gesorgt, dass dieser Druck immer derselbe blieb, woraus dann folgte, dass immer in gleichen Zeiten die gleichen Mengen Gas durch die Apparate hindurchgingen.

Die dem Versuche unterworfenen Gasmengen wurden aus der während des Versuches stattfindenden Abnahme des Druckes im Behälter und dem bekannten Volumen und der Temperatur desselben berechnet. Da die Gase nicht genau dem Mariotte'schen Gesetze folgen und da ausserdem durch den Druck des Gases das Volumen des Behälters etwas geändert wird, so wandte Regnault zu dieser Rechnung eine empirische Formel an. Die Gewichtsmenge des bei 0° und unter einem Drucke $h$ in dem Behälter vorhandenen Gases wird sich darstellen lassen durch die Gleichung

$$P_0 = A \cdot h + B \cdot h^2 + C \cdot h^3,$$

worin $A$, $B$, $C$ drei zu bestimmende Constanten sind. Ist nun $a$ der scheinbare Ausdehnungscoefficient der Gase in dem Gefässe und $t$ die Temperatur derselben, so wird das bei $t^0$ in dem Behälter enthaltene Gas sein

$$P = \frac{P_0}{1 + at} = \frac{A \cdot h + B \cdot h^2 + C \cdot h^3}{1 + at}.$$

Um nun die Grössen $A$, $B$, $C$ zu bestimmen, füllte Regnault bei dem Drucke $h$ einen der zur Bestimmung der Dichtigkeit der Gase verwandten Ballons mit Gas und bestimmte das Gewicht dieses Gases. Durch die Füllung des Ballons war der Druck in dem Behälter von $h$ auf $h'$ herabgegangen, und das Gewicht des in ihm enthaltenen Gases von $P$ auf $P'$, wo dann jetzt $P'$ gleich war

$$P' = \frac{A \cdot h' + B h'^2 + C h'^3}{1 + at}.$$

Die Differenz $P - P'$ war dann gleich dem gefundenen Gewichte $x$ des

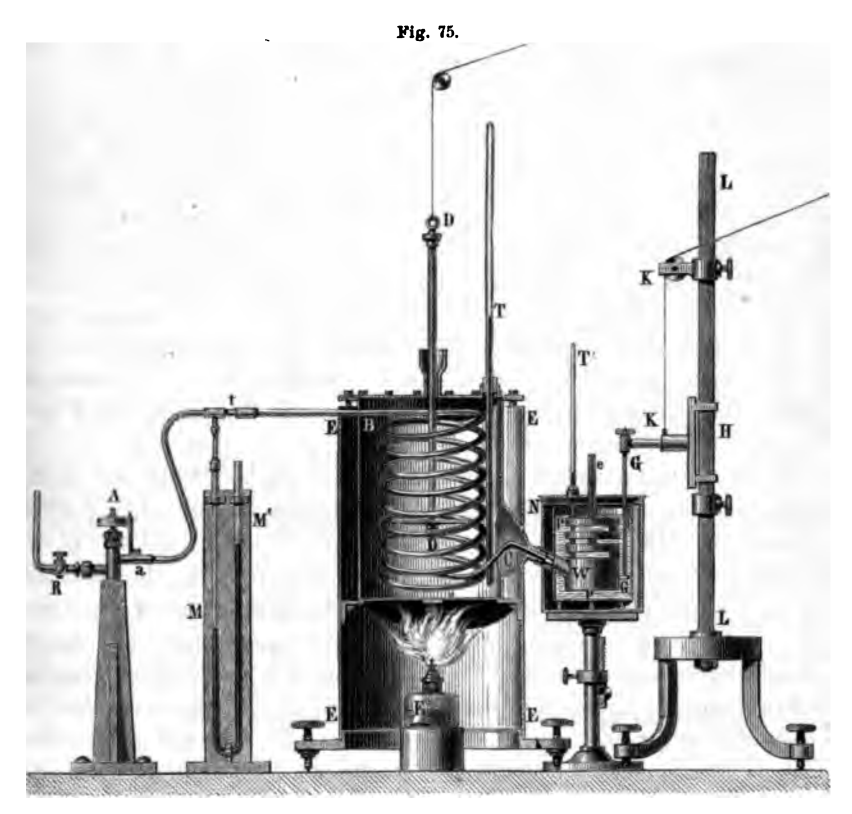
usgeströmten Gases, so dass man zur Bestimmung von $A$, $B$, $C$ die eine leichung hatte

$$\pi = \frac{A\,(h - h') + B\,.\,(h^2 - h'^2) + C\,(h^3 - h'^3)}{1 + at}.$$

Eine zweimalige Wiederholung dieses Versuches lieferte dann neuerdings wei ähnliche Gleichungen, und diese drei liessen dann $A$, $B$, $C$ und somit die edesmal ausgeströmte, dem Versuche unterworfene Gasmenge berechnen.

Die Zusammenstellung des Erwärmungsapparates und des Calorimeters eigt Fig. 75. Der Erwärmungsapparat bestand aus einem Oelbade $EE$,

Fig. 75.




elches durch eine untergestellte Lampe auf einer constanten Temperatur halten wurde, und in welchem durch einen Rührer $DD$ bewirkt wurde, dass ie Temperatur in allen Schichten dieselbe ist. Bei $B$ trat das zu erwärmende as in das Schlangenrohr $BC$, welches bei einer lichten Weite von $8^{mm}$ eine änge von 10 Metern besass. Wegen der grossen Länge des Rohres im Oelade konnte man sicher sein, dass das Gas die Temperatur desselben anenommen hatte. Regnault überzeugte sich davon durch direkte Versuche. r löthete zu dem Ende an das Ende des Schlangenrohres eine weite Metallöhre, in welche das Gas eintrat, ehe es den Erwärmungsapparat verliess;

durch ein an der Seite derselben angebrachtes Rohr trat dann das Gas aus. Ein in diese Röhre eingesenktes Thermometer war stets in genauer Uebereinstimmung mit jenem, welches die Temperatur des Oelbades angab. Es wurde deshalb im Laufe der Versuche stets die Temperatur des Oelbades als jene der Gase eingesetzt.

Damit das Gas ohne Abkühlung in das Calorimeter eintrete, war zunächst das Oelbad an der Austrittsstelle der Röhre ausgebaucht; die Gasröhre war dann mit einer Korkhülle umgeben, welche zugleich das Oelbad und das Calorimeter an den Eintrittsstellen der Röhre wasserdicht verschloss; dieselbe mündete dann schliesslich in einer kurzen Glasröhre, welche schon im Calorimeter enthalten war und das Gas in den Abkühlungsraum *W* führte. Die Zwischensetzung des Korkes und der Glasröhre diente zugleich dazu, um den Zufluss der Wärme durch Leitung aus dem Oelbade zum Calorimeter möglichst zu vermindern. Der Raum, in welchem die Gase ihre Wärme an das Wasser des Calorimeters abgaben, bestand aus vier über einander gestellten Kästchen, von denen jedes obere mit dem darunter stehenden durch eine Röhre verbunden war. Der Raum jedes Kästchens war durch eingesetzte Wände in eine Spirale verwandelt; an dem einen Ende derselben trat das Gas in die Kästchen ein, an dem andern trat es in das nächsthöhere Kästchen und aus dem letzten schliesslich in die freie Luft. Auf diese Weise musste das Gas möglichst lange in dem Calorimeter verweilen, und ein in die Ausflussröhre *c* des Gases eingesetztes Thermometer zeigte, dass das Gas genau die Temperatur des Wassers im Calorimeter angenommen hatte.

Damit das Gas mit einer bestimmten Geschwindigkeit durch den Apparat circulire, muss dasselbe beim Eintritt in den Erwärmungsapparat einen gewissen am Manometer *MM'* Fig. 75 gemessenen Ueberdruck haben, während es bei *c* das Calorimeter unter dem Drucke einer Atmosphäre verlässt. Die Verminderung des Druckes auf jenen der Atmosphäre tritt indess nicht erst im Calorimeter, sondern in dem Schlangenrohr des Erwärmungsapparates ein, wie sich Regnault durch direkte Versuche überzeugte, indem er an das Verbindungsrohr des Erwärmungsapparates und des Calorimeters ein dem bei *t* angebrachten gleiches Manometer ansetzte. Bei Ueberdrucken, die sehr viel grösser waren als alle bei den Versuchen benutzten, zeigte das vor dem Calorimeter angesetzte Manometer eine nur so wenig von dem Drucke einer Atmosphäre verschiedene Spannung, dass in dem Calorimeter selbst keine merkliche Ausdehnung stattfand. Dieser Umstand ist äusserst wesentlich, um die specifische Wärme bei constantem Drucke zu erhalten, da jede mit Arbeitsleistung verbundene Ausdehnung der Gase Wärme verbraucht, somit eine im Calorimeter noch stattfindende Ausdehnung die specifische Wärme zu klein erscheinen lassen würde.

Regnault bestimmte nun bei seinen Versuchen direkt die Temperaturerhöhung, welche das Durchströmen einer gewissen, aus den Druckänderungen im Reservoir dem Gewichte nach zu berechnenden Gasmenge im Calorimeter hervorbrachte, indem dieselbe sich von der Temperatur des Oelbades auf die

Temperatur des Calorimeters abkühlte. Zu dem Ende war es erforderlich, jene Wärmemenge genau zu bestimmen, welche durch Leitung von dem Oelbade und durch den Einfluss der Umgebung dem Calorimeter mitgetheilt wurde. Ist die mittlere Temperatur des Calorimeters während einer Minute $t$, jene der Umgebung gleich $\vartheta$, so können wir die Temperaturerhöhung des Calorimeters aus beiden Gründen in diesem Zeitraum setzen

$$\Delta t = A\,(t - \vartheta) + K,$$

worin $K$ die durch Leitung vom Oelbade her eintretende Temperaturerhöhung bedeutet, die bei der gegen die Temperaturdifferenz zwischen Oelbad und Calorimeter äusserst geringen Aenderung in der Temperatur des Calorimeters während der Dauer des Versuches constant angenommen werden darf.

Zur Bestimmung der Constanten $A$ und $K$, somit zur Berechnung der Correction $\Sigma\Delta t$ während der Dauer des Versuches wurde dann die Beobachtung im wesentlichen genau so geführt, wie es in der §. 45 beschriebenen Versuchsanordnung zur Ausführung der Mischungsmethode beschrieben ist. War die Temperatur des Oelbades constant geworden, so wurde in das Calorimeter eine gewogene Quantität Wasser gebracht, der Rührapparat in Bewegung gesetzt, und nun während 10 Minuten von Minute zu Minute die Temperatur des Calorimeters sowie der Umgebung beobachtet. Am Ende der 10. Minute wurde dann der Hahn $R$ Fig. 75 geöffnet, der Hahn $A$ so gestellt, dass das Gas mit einer gewissen, während der Versuchsdauer constanten Geschwindigkeit durch den Apparat strömte, und während dessen wieder die Temperatur des Calorimeters von Minute zu Minute beobachtet. War eine hinreichende Menge Gas, die bei den Versuchen mit atmosphärischer Luft zwischen 30 Gr. und 230 Gr. variirte, durch den Apparat hindurchgeströmt, so wurde die Beobachtung der Temperatur des Calorimeters noch 10 weitere Minuten fortgesetzt. Die Beobachtungen in den 10 ersten und in den 10 letzten Minuten lieferten dann die Werthe von $A$ und $K$, mit denen dann für jede Minute, wärend deren das Gas durch den Apparat hindurchging, die Correction $\Delta t$ und damit $\Sigma\Delta t$ berechnet wurde.

In einzelnen Fällen, wenn die Gase, wie Chlor, Chlorwasserstoffsäure u. a. die Wände des Reservoirs oder des Calorimeters angriffen, wurde der Versuch etwas anders angeordnet. Zunächst wurde als Abkühlungsgefäss im Calorimeter wie auch im Erwärmungsapparat ein Schlangenrohr von Platin angewandt, und dann die Gase direkt aus dem Entwicklungsapparate in diese Röhren eingeführt. Um die Menge des durch den Apparat hindurchgegangenen Gases zu bestimmen, wurde das Gas in Absorptionsapparate geführt, deren Gewichtszunahme gemessen wurde.

Wir stellen hier zunächst die von Regnault für eine ziemliche Anzahl von Gasen erhaltenen Resultate zusammen; die Zahlen gelten für den constanten Druck einer Atmosphäre, die Gase waren im Oelbade stets annähernd auf 200° C. erwärmt, die mittlere Temperatur des Calorimeters bei den Versuchen 12—15°.

| Namen der Gase | Specifische Wärme, die des Wassers gleich 1, für gleiche Gewichte nach Delaroche und Bérard | für gleiche Gewichte nach Regnault | für gleiche Volume nach Regnault |
|---|---|---|---|
| Atmosphärische Luft . | 0,2669 | 0,23751 | 0,23751 |
| Sauerstoff . . . . . . | 0,2361 | 0,21751 | 0,24049 |
| Stickstoff . . . . . . . | 0,2754 | 0,24348 | 0,23651 |
| Wasserstoff . . . . . . | 3,2936 | 3,40900 | 0,23590 |
| Chlor . . . . . . . . . | — | 0,12099 | 0,29642 |
| Kohlensäure . . . . . | 0,2210 | 0,21627 | 0,33068 |
| Kohlenoxyd . . . . . | 0,2884 | 0,24500 | 0,23760 |
| Stickoxydul . . . . . | — | 0,22616 | 0,34470 |
| Stickoxyd . . . . . . | 0,2369 | 0,23173 | 0,24063 |
| Grubengas . . . . . . | — | 0,59295 | 0,32772 |
| Aethylen . . . . . . . | — | 0,40400 | 0,39070 |
| Schweflige Säure . . . | — | 0,15338 | 0,34137 |
| Chloräthyl . . . . . . | — | 0,27376 | 0,60961 |
| Chlorwasserstoffsäure | — | 0,18454 | 0,23328 |
| Schwefelwasserstoff . | — | 0,24308 | 0,28570 |
| Ammoniak . . . . . . | — | 0,50836 | 0,29963 |

Die letzte als specifische Wärme für gleiche Volume bezeichnete Columne gibt diejenige Wärmemenge, welche das der Gewichtseinheit Luft entsprechende Volumen der verschiedenen Gase bedarf, um unter dem constanten Drucke einer Atmosphäre eine Temperaturerhöhung von 1° C. zu erhalten, es sind die Produkte aus den Zahlen der zweiten Columne und den Dichtigkeiten der verschiedenen Gase. Für die permanenten Gase, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff findet sich, dass diese specifische Wärme in der That merklich dieselbe ist, und dass ebenso die Werthe für einige zusammengesetzte Gase, wie Kohlenoxyd, Stickoxyd und Salzsäure fast genau dieselben sind. Im übrigen sind die Werthe der specifischen Wärmen für gleiche Volume sehr verschieden.

In Bezug auf die specifischen Wärmen der Gase sind nun noch zwei Fragen zu beantworten, nämlich ob dieselben bei gleichen Drucken von der Temperatur abhängig sind, und ob sie bei gleicher Temperatur mit der Dichte des Gases, also dem Drucke sich ändern.

Um die erste Frage zu beantworten, verfuhr Regnault so, dass er in besondern Versuchsreihen die Gase im Oelbade anstatt wie bei den vorhin angegebenen Zahlen bis gegen 200° C. nur bis zu 100° erhitzte, und dann das Oel des Bades durch eine Kältemischung ersetzte, in welcher er die Gase bis auf etwa — 30° C. abkühlte. Auf diese Weise ergab sich, dass für die einfachen permanenten Gase die specifische Wärme sich nicht mit der Temperatur

ändert. Für die atmosphärische Luft erhielt Regnault folgende Werthe der specifischen Wärme

von — $30^0$ bis + $10^0$ . . . 0,23771
„ $0^0$ „ + $100^0$ . . . 0,23741
„ $0^0$ „ + $200^0$ . . . 0,23751

drei Werthe, welche, besonders da der mittlere kleiner ist als die beiden äussern, als durchaus gleich zu betrachten sind. Ganz dasselbe zeigte sich für den Wasserstoff, für welchen die specifische Wärme zwischen — $30^0$ und + $10^0$ sich zu 3,3996 ergab, während sie zwischen $0^0$ und $200^0$ gleich 3,409 gefunden war.

Für die Gase, welche beträchtlich vom Mariotte'schen Gesetze abweichen, gilt diese Unabhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur nicht mehr; schon die Kohlensäure zeigt eine nicht unbeträchtliche Zunahme der specifischen Wärme mit steigender Temperatur, das heisst, die Kohlensäure bedarf in verschiedenen Temperaturen eine merklich verschiedene Wärmemenge, um die Temperaturerhöhung von $1^0$ C. zu erhalten. Aus drei Versuchsreihen, welche ganz ebenso wie bei der Luft angestellt waren, ergab sich nämlich als specifische Wärme

zwischen — $30^0$ und + $10^0$ . . . 0,18427
„ + $10^0$ „ $100^0$ . . . 0,20246
„ + $10^0$ „ $200^0$ . . . 0,21692.

Aus diesen drei Werthen lässt sich die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur ableiten; nennen wir die Wärmemenge, welche die Gewichtseinheit Kohlensäure von — $30^0$ bis zu $t^0$ erwärmt, $\lambda$, so können wir schreiben

$$\lambda = a\,(t + 30) + b\,(t + 30)^2 + c\,(t + 30)^3.$$

Die drei Beobachtungen ergeben uns dann folgende drei Gleichungen zur Bestimmung von $a$, $b$, $c$

$$40 \,.\, 0{,}18427 = 7{,}3708 = a \,.\, 40 + b \,.\, (40)^2 + c\,(40)^3$$
$$7{,}3708 + 90 \,.\, 0{,}20246 = 25{,}5922 = a \,.\, 130 + b\,(130)^2 + c\,(130)^3$$
$$7{,}3708 + 200 \,.\, 0{,}21692 = 50{,}7548 = a \,.\, 240 + b\,(240)^2 + c\,(240)^3,$$

aus denen sich ergibt

$a = 0{,}17838$   $\log a = 0{,}2513462 - 1$
$b = 0{,}0001459$   $\log b = 0{,}1640823 - 4$
$c = 0{,}000000036$   $\log c = 0{,}5545931 - 8$

Die mittlere specifische Wärme von — $30^0$ bis zu $t^0$, das heisst jene Wärmemenge, welche zur Temperaturerhöhung der Kohlensäure um $1^0$ erforderlich sein würde, vorausgesetzt, die specifische Wärme wäre von — $30^0$ bis $t^0$ constant, erhalten wir daraus, indem wir den aus obiger Gleichung sich ergebenden Werth von $\lambda$ durch $t^0 + 30$ dividiren. Diejenige Wärmemenge schliesslich, welche bei irgend einer Temperatur $t^0$ erforderlich ist, um die

Gewichtseinheit Kohlensäure um $1^0$ zu erwärmen, welche man als die wirkliche specifische Wärme bei der Temperatur $t$ bezeichnet, erhält man aus obiger Gleichung, indem man die unendlich kleine Wärmemenge $d\lambda$ berechnet, welche bei der Temperatur $t$ dem Gase die unendlich kleine Temperaturerhöhung $dt$ ertheilt; dieselbe ergibt sich aus

$$\lambda + d\lambda = a\,(t + dt + 30) + b\,(t + dt + 30)^2 + c\,(t + dt + 30)^3$$

mit Berücksichtigung, dass höhere Potenzen von $dt$ gegen $dt$ selbst vernachlässigt werden dürfen, zu

$$d\lambda = a\,dt + 2b\,(t + 30)\,dt + 3c\,(t + 30)^2 \,.\, dt.$$

Der Quotient

$$\frac{d\lambda}{dt} = a + 2b\,(t + 30) + 3c\,(t + 30)^2$$

gibt uns dann die zur Erwärmung des Gases um $1^0$ erforderliche Wärme, unter der Voraussetzung, dass innerhalb dieses Grades die specifische Wärme constant sei, oder die wirkliche specifische Wärme der Kohlensäure bei $t^0$. Dieselbe wird für

$$t = 0 \quad \frac{d\lambda}{dt} = 0{,}1870$$

$$t = 100^0 \quad \frac{d\lambda}{dt} = 0{,}2145$$

$$t = 200^0 \quad \frac{d\lambda}{dt} = 0{,}2396.$$

Man sieht, wie die specifische Wärme der Kohlensäure rasch mit steigender Temperatur wächst, ein Umstand, der, wie wir in einem spätern Paragraph noch besprechen werden, ohne Zweifel damit zusammenhängt, dass die Kohlensäure nicht unbeträchtlich vom Mariotte'schen Gesetze abweicht.

Die Schwierigkeit, die Gase in grössern Mengen darzustellen, verhinderte Regnault, seine Versuche über die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur auch auf andere Gase auszudehnen, es liess sich indess doch bei den vom Mariotte'schen Gesetze abweichenden Gasen, welche in mehreren Versuchsreihen untersucht werden konnten, wie beim Stickoxydul deutlich eine Zunahme der specifischen Wärme erkennen, wenn das Gas im Oelbade auf immer höhere Temperaturen erwärmt wurde.

Um die Frage über die Abhängigkeit der specifischen Wärme der Gase von ihrer Dichtigkeit zu untersuchen, ersetzte Regnault das Abkühlungsgefäss des Calorimeters, welches zu den bisherigen Versuchen benutzt wurde, durch eine dickwandige Spirale, in deren Mündung $c$ Fig. 75 er ein capillares Rohr von solcher Enge einsetzte, dass die Luft nur unter bedeutendem Drucke mit einiger Geschwindigkeit hindurchgepresst werden konnte. Das Manometer $MM'$ Fig. 75 wurde dann durch ein grosses Quecksilbermanometer ersetzt. Der Hahn $A$ Fig. 75 wurde dann stets so regulirt, dass der an dem Manometer beobachtete Druck während eines Versuches immer derselbe blieb. Mit einem von diesem nur wenig verschiedenen Drucke tritt dann auch das Gas durch

das Calorimeter, indem erst nachher durch die Reibung in der capillaren Röhre und die Ausdehnung beim Austritt in die Luft der Druck des Gases auf jenen der Atmosphäre herabgeht.

Vier Versuche, bei denen der Druck des Gases im Calorimeter war

3003mm 2999mm,7 3001mm 3000mm

gaben als specifische Wärmen der Luft

0,23308 0,23138 0,23411 0,23089.

Die Zahlen sind allerdings kleiner als die vorhin angegebenen; der Grund dieser Verschiedenheit liegt aber nur darin, dass die Spirale nicht hinreichend lang war, um die gesammte Wärme des Gases aufzunehmen. Regnault überzeugte sich davon direkt, indem er mit demselben Apparate die specifische Wärme der Luft bei constantem Drucke der Atmosphäre bestimmte; 5 Versuche ergaben die Zahlen

0,23224 0,23182 0,23005 0,23219 0,23376,

also Zahlen, welche mit den unter höherem Drucke gefundenen fast identisch sind.

In einer andern Versuchsreihe setzte Regnault den Erwärmungsapparat in direkte Verbindung mit dem Gasreservoir ohne Zwischensetzung des Hahnes *A*; dagegen wurde an die Mündung des Schlangenrohrs in die freie Luft ein ebensolcher Hahn angebracht, und derselbe während der ganzen Dauer des Versuches so regulirt, dass ein ganz constanter Gasstrom durch den Apparat ging, das heisst, dass in gleichen Zeiten gleiche Gewichtsmengen Gas das Calorimeter durchströmten. Bei dieser Versuchsanordnung war in jedem Momente der Druck des Gases im Calorimeter gleich dem augenblicklichen Drucke im Reservoir, er nahm also stetig ab. Da aber die dieser Druckverminderung entsprechende Ausdehnung des Gases in dem Reservoir stattfand, also vor dem Eintritt in den Erwärmungsapparat und das Calorimeter, so beobachtete man auch jetzt die specifische Wärme bei constantem Druck. Die bei 4 Versuchen gefundenen Zahlen sind folgende

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Anfänglicher Druck im Reservoir | 8293mm | 6316mm | 8218mm | 6342mm |
| Schliesslicher „ „ „ | 3055 | 1721 | 2230 | 1763 |
| Mittlerer Druck im Calorimeter | 5647 | 4018 | 5224 | 4052 |
| Specifische Wärme der Luft | 0,22467 | 0,22432 | 0,22690 | 0,22597 |

Mit demselben Apparat ergab sich für die specifische Wärme der Luft bei dem Drucke der Atmosphäre 0,22610; also auch diese Versuchsreihe ergab die specifische Wärme der Luft als unabhängig vom Druck.

Dasselbe Resultat ergab eine dritte Versuchsreihe, bei welcher Regnault ein so grosses Reservoir anwandte, dass bei dem Hindurchführen von etwa 350 Gr. des Gases der Druck in demselben nur um etwa 1000mm abnahm, und bei denen der mittlere Druck bis auf 9500mm zunahm.

Für die atmosphärische Luft kann man somit den Satz mit aller Sicherheit aussprechen, dass die specifische Wärme unabhängig ist vom Druck, dass die

Gewichtseinheit Gas, wenn sie bei constantem Drucke um 1° erwärmt wird, immer dieselbe Wärmemenge verlangt.

Gleiche Versuche stellte Regnault mit Wasserstoff und Kohlensäure an und mit demselben Erfolg, auch bei diesen zeigte sich die specifische Wärme unabhängig vom Drucke. Bei nach der zweiten der eben erwähnten Methoden angestellten Versuchen erhielt Regnault u. a. folgende Zahlen für Wasserstoff

| Mittlerer Druck im Calorimeter | Specifische Wärme |
|---|---|
| 3755mm | 3,1803 |
| 7064mm | 3,1478 |
| 750mm | 3,1820 |

für Kohlensäure

| | |
|---|---|
| 7008mm | 0,21901 |
| 2786mm | 0,21523 |
| 763mm | 0,21594. |

Dieselben sind, wie man sieht, durchaus unabhängig vom Druck. Es ergibt sich somit, dass die specifische Wärme der Gase von ihrer Dichtigkeit unabhängig ist, dass die Gewichtseinheit zur Erhöhung der Temperatur um 1° bei constantem Drucke immer dieselbe Wärmemenge erfordert, einerlei, welches Volumen sie einnimmt. Für Gase, welche sehr vom Mariotte'schen Gesetze abweichen, wird indess diese Unabhängigkeit nicht ohne weiteres gefolgert werden dürfen; wir werden auf diese Frage bei Besprechung des Verhaltens der Dämpfe zurückkommen.

## §. 49.

**Trennung der innern und äussern Arbeit bei den Gasen.** Die in dem vorigen Paragraphen bestimmte specifische Wärme der Gase bei constantem Drucke gibt uns jene Wärmemenge, welche zu der mit der Temperaturerhöhung um 1° C. verbundenen Vermehrung der Energie und zur Leistung der durch die Ausdehnung bewirkten äussern Arbeit erforderlich ist. Mit Hülfe der im vorigen Kapitel abgeleiteten Sätze über die Beziehungen zwischen der Wärme und der von derselben geleisteten innern oder äussern Arbeit sind wir nun im Stande, die zur Vermehrung der Energie gebrauchte Wärme von der zu äusserer Arbeit verwandten zu trennen, und so die Wärmemenge zu berechnen, welche lediglich zur Temperaturerhöhung der Gase gebraucht wird, welche Clausius[1]) als die wahre Wärmecapacität der Gase bezeichnet. Es ist dazu nur erforderlich, dass wir die in den Gleichungen des §. 43 vorkommenden Functionen $X$ und $Y$ näher bestimmen. Die Gleichungen, welche uns der erste Grundsatz der mechanischen Wärmetheorie, der Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit lieferte, waren

$$dQ = A\,(dU + pdv)$$

1) *Clausius*, Abhandlungen zur mechanischen Wärmetheorie p. 258 Anmerkung.

oder

$$dQ = A\,(X\,dp + Y\,dv)$$

nebst der zwischen $X$ und $Y$ bestehenden Gleichung

$$\frac{dY}{dv} - \frac{dX}{dp} = 1.$$

Alle die in diesen Gleichungen vorkommenden Grössen sind Functionen von $p$, $v$, $t$, also des Druckes des Volumens und der Temperatur einer gegebenen Gasmasse. Welche Beziehungen zwischen diesen drei Grössen für permanente, oder wie wir sie schon mehrfach bezeichneten, für vollkommene Gase bestehen, können wir nun sehr leicht ableiten; dieselben sind gegeben durch das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz. Wir denken uns die Gewichtseinheit eines vollkommenen Gases unter dem Drucke $p$ bei der Temperatur $t$ das Volumen $v$ ausfüllend. Ist dann das unter einem bestimmten Drucke $p_0$ bei der Temperatur $t_0$ mit diesem Gase ausgefüllte Volumen gleich $v_0$, so ist nach dem vereinigten Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac

$$pv = \frac{p_0\,v_0}{1 + \alpha t_0}\,(1 + \alpha\,t) = \frac{p_0\,v_0}{\frac{1}{\alpha} + t_0}\left(\frac{1}{\alpha} + t\right).$$

Setzen wir nun $t_0$ gleich Null voraus und schreiben $\frac{1}{\alpha} = a$, so wird

$$pv = \frac{p_0\,v_0}{a}\,(a + t) = R\,(a + t).$$

Den Werth der Constanten $R$ können wir ebenfalls leicht bestimmen. Setzen wir $p_0$ gleich dem Drucke einer Atmosphäre, also dem Drucke von $760^{mm}$ Quecksilber, so ist $v_0$ das Volumen der Gewichtseinheit Gas unter diesem Drucke bei $0^0$. Bezeichnen wir nun das specifische Gewicht des Gases, das Gewicht der Volumeinheit bei $0^0$ mit $s_0$, so wird

$$v_0 = \frac{1}{s_0},$$

somit

$$R = \frac{p_0}{s_0\,a}.$$

Nehmen wir nun als Gewichts- und Volumeinheit Kilogramm und Cubikmeter, so ist $p_0 = 760\,.\,13{,}595$ Kil. $= 10332{,}2$ Kil. Die Grösse $a$ ist gleich dem reciproken Werthe des Ausdehnungscoefficienten der Gase; wie wir §. 11 sahen, ist der Ausdehnungscoefficient der verschiedenen, auch der permanenten Gase nicht vollkommen derselbe, und nicht ganz vom Drucke unabhängig. Für die permanenten Gase sind indess die Unterschiede so höchst unbedeutend, dass wir für $\alpha$ den Werth 0,00366, dem sich der Ausdehnungscoefficient der Luft mit abnehmender Dichte annähert, setzen dürfen. Damit wird

$$a = \frac{1}{0{,}00366} = 273{,}2,$$

wofür wir ohne merklichen Fehler in runder Zahl 273 einsetzen können.

Nach den Versuchen von Regnault ist nun das Gewicht von 1 Cubikmeter

Luft bei $0^0$ und $760^{mm}$ Druck gleich 1,29318 Kil. Bezeichnen wir nun die Dichtigkeit irgend eines Gases, jene der Luft als eins gesetzt, mit $\delta$, so ist

$$s_0 = 1{,}29318 \, . \, \delta$$

und es wird

$$R = \frac{10332{,}2}{273 \, . \, 1{,}29318 \, . \, \delta} = \frac{29{,}266}{\delta}.$$

Um die Constante $R$ in unserer Gleichung

$$pv = R\,(a + t)$$

zu erhalten, haben wir somit nur die für Luft berechnete Constante $R = 29{,}266$ durch die Dichtigkeit des Gases, für welches die Gleichung dienen soll, bezogen auf Luft, zu dividiren.

Die Werthe von $R$ werden so

| | | |
|---|---|---|
| für Sauerstoff | $R =$ | 30,124 |
| „ Stickstoff | | 26,464 |
| „ Wasserstoff | | 422,527. |

Mit Hülfe der so bestimmten Beziehung zwischen $p$, $v$, $t$ können wir nun die bei den Gasen zu innerer und äusserer Arbeit gebrauchten Wärmemengen in folgender Weise trennen. Gehen wir von der ersten Gleichung aus

$$dQ = A\,(dU + pdv),$$

so können wir, wenn wir die specifische Wärme bei constantem Druck, die, für die permanenten Gase wenigstens, von der Temperatur unabhängig ist, mit $c_p$ bezeichnen, für die zur Temperaturerhöhung des Gases um $dt$ nothwendige Wärmemenge schreiben

$$dQ = c_p \, dt.$$

Nennen wir nun die für die zur Vermehrung der Energie bei der Temperaturerhöhung des Gases um $1^0$ nothwendige Wärme $c$, so ist weiter

$$A\,dU = c\,dt,$$

somit

$$c_p\,dt = c\,dt + Ap\,dv,$$

oder

$$c_p \frac{dt}{dv} - Ap = c \, . \, \frac{dt}{dv}.$$

In dieser Gleichung ist $dv$ die der Temperaturänderung $dt$ entsprechende Volumänderung unter der Voraussetzung, dass der Druck $p$ constant bleibt, wir erhalten sie somit aus der Gleichung

$$p\,(v + dv) - pv = R\,(a + t + dt) - R\,(a + t)$$

$$p\,dv = R\,dt$$

$$\frac{dt}{dv} = \frac{p}{R};$$

somit wird

$$c_p \, . \, \frac{p}{R} - A\,p = c\,\frac{p}{R},$$

oder

$$c = c_p - AR$$
$$c_p - c = AR.$$

Die erste dieser beiden Gleichungen liefert uns die bei der Erwärmung der Gewichtseinheit eines Gases um 1° C. unter constantem Druck zu innerer Arbeit verwandte Wärmemenge, die zweite jene, welche zu äusserer Arbeit verwandt ist. Der Factor $A$ in diesen Gleichungen bedeutet den Wärmewerth der Arbeitseinheit, für welchen wir nach §. 39 in runder Zahl schreiben können $\frac{1}{424}$.

Für die atmosphärische Luft erhalten wir somit

$$c_p - c = \frac{29{,}266}{424} = 0{,}06902$$

und

$$c = c_p - 0{,}06902 = 0{,}23751 - 0{,}06902 = 0{,}16849,$$

oder bei der Erwärmung der Gewichtseinheit Luft sind 0,16849 Wärmeeinheiten zur Vermehrung der Energie, 0,06902 Wärmeeinheiten zur äussern Arbeit verwandt.

In Folge der Beziehung, welche für alle Gase, soweit sie dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze folgen, gültig ist

$$R = \frac{29{,}266}{\delta} = \frac{R'}{\delta},$$

erhalten wir für die übrigen Gase

$$c_p - c = \frac{0{,}06902}{\delta}$$
$$c = c_p - \frac{0{,}06902}{\delta}.$$

Aus diesen Gleichungen folgt weiter

$$c_p \, . \, \delta - c \, . \, \delta = 0{,}06902; \quad c \, . \, \delta = c_p \, . \, \delta - 0{,}06902.$$

Das Produkt $c_p \, . \, \delta$ gibt uns die specifische Wärme der Gase für gleiche Volume, und zwar für Volume, welche dem der Gewichtseinheit Luft gleich sind; das Produkt $c \, . \, \delta$ bedeutet die Wärmemenge, welche in diesen Volumen der Gase zur Vermehrung der Energie verwandt ist. Jene Gleichungen sagen also aus, dass die zur äussern Arbeit bei der Erwärmung gleicher Volume der verschiedenen Gase unter constantem Druck verwandte Wärme immer dieselbe ist. Dieser Satz, der nur so weit gültig ist, als das Gay-Lussac'sche Gesetz, folgt übrigens aus dem letztern unmittelbar, denn dasselbe sagt aus, dass gleiche Volume der verschiedenen Gase bei gleicher Temperaturerhöhung sich um denselben Bruchtheil ihres Volumens ausdehnen, somit dieselbe äussere Arbeit leisten.

Folgende Tabelle enthält die nach obiger Gleichung berechneten Werthe von $c$ für die von Regnault untersuchten Gase.

| Namen der Gase | $\delta$ | $c_p$ | $c$ | $\frac{c_p}{c}$ |
|---|---|---|---|---|
| Atmosphärische Luft.... | 1,0000 | 0,23751 | 0,16849 | 1,4 |
| Sauerstoff.......... | 1,1056 | 0,21751 | 0,1551 | 1,40 |
| Stickstoff.......... | 0,9713 | 0,24348 | 0,1714 | 1,42 |
| Wasserstoff......... | 0,0692 | 3,40900 | 2,4110 | 1,41 |
| Chlor............ | 2,4502 | 0,12099 | 0,0928 | 1,30 |
| Kohlensäure........ | 1,5201 | 0,21627 | 0,1719 | 1,25 |
| Kohlenoxyd.......... | 0,9673 | 0,24500 | 0,1736 | 1,41 |
| Stickoxydul......... | 1,5241 | 0,22616 | 0,1808 | 1,25 |
| Stickoxyd.......... | 1,0384 | 0,23173 | 0,1652 | 1,40 |
| Leichter Kohlenwasserstoff. | 0,5527 | 0,59295 | 0,4700 | 1,26 |
| Schwerer Kohlenwasserstoff | 0,9627 | 0,40400 | 0,3350 | 1,20 |
| Schweflige Säure...... | 2,2113 | 0,15338 | 0,1221 | 1,25 |
| Chloräthyl......... | 2,2269 | 0,27376 | 0,2427 | 1,12 |
| Chlorwasserstoff...... | 1,2596 | 0,18454 | 0,1297 | 1,42 |
| Schwefelwasserstoff..... | 1,1747 | 0,24308 | 0,1844 | 1,31 |
| Ammoniak......... | 0,5894 | 0,50836 | 0,3916 | 1,30 |

In der letzten Columne sind ausserdem die Quotienten aus der gesamn zur Temperaturerhöhung um 1⁰ bei constantem Drucke erforderlichen Wä und der zur Vermehrung der Energie gebrauchten angeführt. Wie man si ist dieses Verhältniss für die permanenten Gase, deren specifische Wärme gleiche Volume annähernd gleich ist, annähernd dasselbe und zwar im Mi gleich 1,41. Wir werden sofort die Mittel kennen lernen, dieses Verhältnis bestimmen und damit die Folgerungen der mechanischen Wärmetheorie prüfen. Bei den Gasen ist es möglich, die Erwärmung so zu führen, dass k äussere Arbeit geleistet wird, wir haben nur das Volumen der Gase const zu halten, also in jedem Momente den Druck $p$ so zu reguliren, dass das genau dasselbe Volumen beibehält. Da dann die äussere Arbeit gleich N ist, so wird die gesammte Wärmemenge zur Vermehrung der Ener gebraucht. Es ergibt sich das auch unmittelbar aus der Gleichung

$$dQ = A\,(dU + p\;dv),$$

denn bei constant gehaltenem Volumen ist $dv = o$, somit

$$dQ = A\,.\,dU = c\,.\,dt.$$

Die zur Vermehrung der Energie gebrauchte Wärme ist somit die spe fische Wärme bei constant gehaltenem Volumen eines Gases.

Da nun bei den vollkommenen Gasen die einzige innere Arbeit in Vermehrung der lebendigen Kraft der Molekularbewegung besteht, wie §. 37 zeigten, so ist bei den Gasen in der Bezeichnungsweise des §. 41 $J =$ somit $U = W$ oder

$$c\;dt = A\;dW.$$

Die den Gasen bei constantem Volumen zugeführte Wärmemenge ist
mit als solche, das heisst als vermehrte Molekularbewegung in dem Gase
rhanden und eben deshalb ist die specifische Wärme eines Gases bei constant
haltenem Volumen die wahre Wärmecapacität des Gases, jene Wärmemenge,
m welche die in der Gewichtseinheit des Gases enthaltene Wärmebewegung
nimmt, wenn die Temperatur um 1° C. steigt[1]).

§. 50.

**Specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen.** Nach der
m Schlusse des vorigen Paragraphen gemachten Bemerkung ist die wahre
Wärmecapacität eines Gases oder die zur Vermehrung der Energie gebrauchte
Wärme gleich der specifischen Wärme des Gases bei constantem Volumen.
Zur experimentellen Prüfung der dort aus der Theorie gezogenen Folgerungen
würde also eine Bestimmung der specifischen Wärme bei constant gehaltenem
Volumen nothwendig sein. Eine solche Bestimmung auf direktem Wege ist
aber schon deshalb nicht möglich, weil das Gewicht des in einem bestimmten
Raume eingeschlossenen Gases gegenüber dem Gewichte des Gefässes immer
so klein ist, dass die zur Erwärmung des Gases gebrauchte Wärme gegenüber
der zur Erwärmung des einschliessenden Gefässes verwandten fast verschwindet. Man erhält deshalb keinen messbaren Unterschied in der zur Erwärmung eines Gefässes erforderlichen Wärmemenge, ob das Gefäss luftleer
oder mit Luft gefüllt ist.

Man kann indess auf indirektem Wege die specifische Wärme bei constantem Volumen erhalten, indem man das Verhältniss der beiden specifischen
Wärmen $\frac{c_p}{c} = k$ bestimmt; es ist das möglich, indem man ein Gas auf der
adiabatischen Curve, das heisst also ohne Wärmezufuhr oder Fortnahme sich
ausdehnen oder comprimiren lässt und die dabei stattfindende Wärmeänderung
beobachtet.

Wir haben die Gleichung der adiabatischen Curve bereits §. 42 entwickelt; wir können dieselbe indess unmittelbar aus unserer Gleichung

$$dQ = A\,(X\,dp + Y\,dv)$$

ableiten, wodurch sich gleichzeitig ergibt, in welcher Weise wir die Beobachtung
zur Bestimmung des Verhältnisses $k$ zu führen haben. Die Functionen $X$ und
$Y$ in dieser Gleichung können wir leicht durch $p$, $v$, $c_p$ und $c$ ausdrücken.
Erwärmen wir die Gewichtseinheit Gas bei constantem Druck, wobei also
$dp = o$, so ist

1) Die in diesem Paragraphen gegebene Ableitung der wahren Wärmecapacität von *Clausius* in seiner ersten Abhandlung Poggend. Ann. Bd. LXXIX. Abhandlungen etc. Abhandlg. I. und später Liebig's Ann. Bd. CXVIII. Abhandlungen etc. 286 durchgeführt.

$$dQ = c_p\, dt = A \,.\, Y \,.\, dv$$

$$Y = \frac{c_p}{A} \cdot \frac{dt}{dv} \cdot$$

Aus der Gleichung

$$p\, v = R\, (a + t)$$

erhielten wir schon vorhin

$$\frac{dt}{dv} = \frac{p}{R},$$

somit wird

$$Y = \frac{c_p \,.\, p}{A \,.\, R} \cdot$$

Erwärmen wir das Gas bei constantem Volumen, so ist $dv = o$, der Druck ändert sich und es wird

$$dQ = c\, dt = A \,.\, X\, dp$$

$$X = \frac{c}{A}\, \frac{dt}{dp} \cdot$$

Darin ist

$$\frac{dt}{dp} = \frac{v}{R},$$

demnach

$$X = \frac{c \,.\, v}{A R} \cdot$$

Setzen wir diese Werthe in die allgemeine Gleichung für $dQ$, so wird dieselbe

$$dQ = \frac{c}{R} \left( v\, dp + \frac{c_p}{c} \cdot p\, dv \right) \cdot$$

Die Beziehung, welche stets zwischen $p$ und $v$ bestehen muss, wenn das Gas sich ohne Zufuhr oder Fortnahme von Wärme ausdehnt oder comprimirt wird, erhalten wir nun, wenn wir in der letzten Gleichung $dQ = o$ setzen, sie wird somit, wenn wir gleichzeitig $\frac{c_p}{c} = k$ setzen,

$$v\, dp + k\, p\, dv = o$$

oder

$$\frac{dp}{p} + k\, \frac{dv}{v} = o.$$

Die letztere Gleichung bestimmt die unendlich kleinen Aenderungen des Druckes und des Volumens, in dem Augenblicke, in welchem Druck und Volumen gerade $p$ und $v$ sind; um nun die einer endlichen Zustandsänderung entsprechende Beziehung zwischen $p$ und $v$ zu erhalten, haben wir die Summe aller der unendlich kleinen Aenderungen zu bilden, durch welche das Gas von seinem anfänglichen, durch den Druck $p_1$ und das Volumen $v_1$ gegebenen Zustande in den durch $p$ und $v$ gegebenen Zustand übergegangen ist, also die Summe

$$\int_{v_1}^{p} \frac{dp}{p} + \int_{v_1}^{v} k\, \frac{dv}{v} = o,$$

welche Summe, da jedes einzelne Glied gleich $o$ ist, ebenfalls gleich $o$ sein muss. Wie wir nun schon mehrfach sahen, ist diese Summe

$$\log p - \log p_1 + k (\log v - \log v_1) = o$$
$$\log p + k \cdot \log v = \log p_1 + k \cdot \log v_1$$

oder auch

$$p \cdot v^k = p_1 v_1^k .$$

Da nun ferner

$$v : v_1 = \frac{1}{\delta} : \frac{1}{\delta_1},$$

wenn wir mit $\delta$ die Dichtigkeit des Gases unter dem Drucke $p$, mit $\delta_1$ unter dem Drucke $p_1$ bezeichnen, so erhalten wir schliesslich

$$p \left(\frac{1}{\delta}\right)^k = p_1 \left(\frac{1}{\delta_1}\right)^k$$
$$p = p_1 \left(\frac{\delta}{\delta_1}\right)^k .$$

Die Gleichung lässt erkennen, wie wir zu verfahren haben, um den Werth von $k$ zu bestimmen. Wir lassen eine gegebene Gasmasse, die unter dem Druck $p_1$ steht, sich ausdehnen oder comprimiren bis zu einem Drucke $p$ und beobachten die Dichtigkeit $\delta$, welche sie bei der ursprünglichen Temperatur, für welche die Dichtigkeit $\delta_1$ war, nach der Ausdehnung oder Compression besitzt. Jene Gleichung nach $k$ aufgelöst, oder

$$k = \frac{\log p - \log p_1}{\log \delta - \log \delta_1}$$

gibt uns dann den gesuchten Werth von $k$.

Diese Methode zur Bestimmung des Werthes von $k$ ist zuerst von Clement und Desormes[1]), später von Gay-Lussac und Welter[2]), Masson[3]), Weisbach[4]) und von Hirn[5]) angewandt worden. Das Verfahren von Clement und Desormes war folgendes.

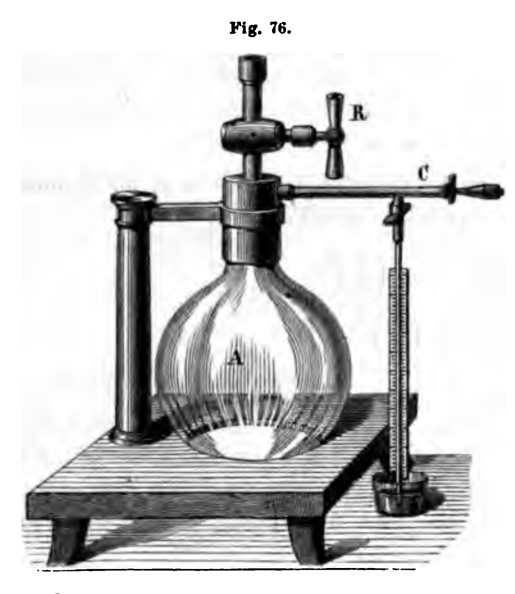
Der Hals eines circa 20 Litre haltenden Ballons $A$ (Fig. 76) wurde mit einer Metallfassung versehen, welche an zwei Stellen durchbohrt war. In der einen Durchbohrung war eine Röhre eingelöthet, welche gleichsam die Fortsetzung des Flaschenhalses bildete, und welche durch einen Hahn $R$ verschlossen werden konnte. In der seitlichen Durchbohrung war ebenfalls ein mit einem Hahne verschliessbares Rohr $C$ befestigt, von welchem ein Glasrohr hinabreichte, welches unten in ein Gefäss mit Wasser tauchte, und so als

1) *Clement* und *Desormes*, Journal de Physique. T. LXXXIX. p. 333.
2) *Gay-Lussac* und *Welter*, in La Place Mécanique celeste. T. V.
3) *Masson*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. LIII.
4) *Weisbach*, Der Civilingenieur, Zeitschrift für das Ingenieurwesen. Neue Folge Bd. V. 1859.
5) *Hirn*, Théorie mécanique de la chaleur. T. I. p. 69.

Manometer diente, um den Druck des in dem Ballon eingeschlossen zu bestimmen.

Nachdem nun der Ballon zunächst mit Luft unter dem Drucke d sphäre, gemessen durch den Barometerstand $b$, gefüllt war, wurde $C$ mit einer Luftpump den und die Luft im I Ballon bis auf einen Dr verdünnt, und der H wieder geschlossen. dann der Hahn $R$ geö eine so weite Durc hatte, dass durch d stürzende Luft in ein Sekunde der Druck de Innern des Ballons g der äussern Luft wu das eingetreten, so v Hahn $R$ sofort wieder sen. Die Gleichheit de im Innern des Ballon dessen nicht dadurch ten, dass die Luft i des Ballons dieselbe D hatte, wie ausserhalb, sondern dadurch, dass zugleich die schon dem Ballon enthaltene Luft comprimirt und dadurch erwärmt war. Kürze der Zeit, während welcher geöffnet war, kann man annehn beim Schliessen des Hahnes eine Abkühlung der comprimirten Luft n eingetreten war; dieselbe fand dann statt nach dem Schliessen de und in Folge dessen trat eine Verminderung der Elasticität der ei senen Luft ein, welche sich dadurch zu erkennen gab, dass das Was Manometerröhre aufstieg. Sei diese Höhe in Millimeter Quecksilber wenn der Apparat wieder die Temperatur der Umgebung angenomm

Fig. 76.




Diese Beobachtungen gestatten den Werth von $k$ nach der v geleiteten Gleichung zu berechnen. Der anfängliche Druck des Gase ist gleich $b - h$, der schliessliche Druck, im Momente des Hahnsc also $p$ ist gleich $b$; die schliessliche Dichtigkeit $\delta$ erhalten wir, da Annahme der ursprünglichen Temperatur der Druck des Gases $b - h$ der Gleichung

$$\delta : \delta_1 = b - h_1 : b - h.$$

Setzen wir die Werthe in unsere Gleichung ein, so wird

$$k = \frac{\log b - \log (b - h)}{\log (b - h_1) - \log (b - h)}.$$

Bei einem Versuche dieser Art fanden Clement und Desormes b

Barometerstande von $760^{mm}$ und $h = 13{,}71$ nach dem Absperren des Hahnes $h_1 = 3{,}61$, woraus sich ergibt

$$k = 1{,}354.$$

Gay-Lussac und Welter und ebenso Weisbach und Hirn änderten das Verfahren in so weit, dass sie den anfänglichen Druck im Apparate grösser nahmen als den Druck der äussern Luft, dieselbe dann sich ausdehnen liessen und nach dem Absperren des Hahnes die Druckzunahme der Luft in Folge der Wiedererwärmung der durch die Ausdehnung abgekühlten Luft beobachteten. Obige Gleichung verwandelt sich dann in

$$k = \frac{\log (b + h) - \log b}{\log (b + h) - \log (b + h_1)}.$$

In dieser Weise erhielten Gay-Lussac und Welter bei einem Versuche folgende Zahlen

$$b = 757^{mm};\ h = 16^{mm},36;\ h_1 = 4^{mm},44, \text{ somit } k = 1{,}376.$$

Masson erhielt in dieser Weise aus mehr als 30 mit aller Sorgfalt angestellten Versuchen die Zahl

$$k = 1{,}419$$

für Luft und 1,30 für Kohlensäure. Weisbach fand $k = 1{,}4025$ aus zwei Versuchen, und Hirn erhielt aus 40 Versuchen $k = 1{,}3845$.

Die von den verschiedenen Beobachtern erhaltenen Zahlen weichen, wie man sieht, nicht unbedeutend von einander ab, ein Umstand, der darauf hinweist, dass dieses Verfahren nicht geeignet ist vollständig sichere Resultate zu liefern; der Grund dieser Unsicherheit ist leicht zu erkennen. Diese Methode setzt voraus, dass die Volumänderung des Gases ganz ohne Zufuhr oder Fortnahme von Wärme stattgefunden, dass also in dem Augenblick, in welchem der Hahn $R$ geschlossen wird, das comprimirte oder ausgedehnte Gas genau die durch die Volumänderung bedingte Temperatur besitze. Das ist indess kaum zu erreichen; wenn wie bei den Versuchen von Clement und Desormes durch das Eindringen der äussern Luft eine Compression und damit eine Temperaturerhöhung des eingeschlossenen Gases eintritt, so wird durch das bei dem Eindringen stets stattfindende Mischen der eindringenden und der comprimirten Luft sofort schon eine theilweise Ausgleichung der Temperaturen eintreten, so dass im Momente des Hahnschliessens die Temperatur nicht mehr ihre ganze Höhe besitzt. Bei dem umgekehrten Verfahren dagegen wird die Abkühlung nicht so weit gehen, wie sie es thuen müsste, da von den Wänden des Gefässes sofort Wärme in das abgekühlte Gas eindringen muss. Diese Mittheilung oder Entziehung von Wärme, deren Grösse von der Dauer abhängt, während welcher der Hahn geöffnet ist, muss die Resultate im allgemeinen etwas zu klein erscheinen lassen. Das Resultat würde demnach der Wahrheit am nächsten kommen, je kürzer die Dauer der Hahnöffnung ist. Dann tritt indess nach den ausgedehnten Versuchen von Cazin[1]) eine andere

1) *Cazin*, Ann. de chim. et de phys. III. Série. T. LXVI.

Schwierigkeit auf. In Folge der Geschwindigkeit, welche das ausströmende Gas erhält, findet ein Hinausgehen über die Gleichgewichtslage statt, das heisst es tritt mehr Gas aus, als der Druckdifferenz entspricht, oder es wird, wenn man das Gas comprimirt hat, ein Herabsinken des Druckes unter den äussern Druck eintreten. In Folge dessen tritt unmittelbar nachher ein Zurückströmen des Gases in das Gefäss ein, hebt dort den Druck wieder über den äussern Druck, es folgt ein neues Ausströmen u. s. f., so dass erst nach einigen sehr schnell abnehmenden Oscillationen der Gleichgewichtszustand eintritt. Bei sehr kurzer Dauer der Hahnöffnung hängt es also davon ab, bei welcher Phase der Oscillationen man den Hahn schliesst, ob man einen zu grossen oder zu kleinen Druck beobachtet, ob man also einen zu kleinen oder zu grossen Werth von $k$ erhält. Indem Cazin die Zeit, während welcher der Hahn geöffnet war, von der möglich kleinsten ganz allmählich wachsen liess, fand er sehr schwankende Werthe, welche sich zunächst einer bestimmten Grenze näherten, von der an dann die Werthe bei längerer Dauer der Oeffnung stetig abnahmen, eine Abnahme, welche ihren Grund in der Aufnahme von Wärme aus den Gefässwänden hatte. Jener erste Grenzwerth zeigt den eingetretenen Gleichgewichtszustand an, und dieser Werth kommt dem wahren Werth des Verhältnisses $k$ jedenfalls am nächsten.

Indem Cazin den Ballon $A$ anstatt mit der äussern Luft mit einem zweiten Ballon gleicher Grösse in Verbindung setzte und beide Ballons mit demselben Gase füllte, gelang es ihm auch für eine Reihe von andern Gasen in derselben Weise das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen zu bestimmen. Die von Cazin erhaltenen Werthe sind folgende:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Atmosphärische Luft . . . $k =$ | 1,41 | Ammoniak . . . . . . . . $k =$ | 1,328 |
| Sauerstoff . . . . . . . . . | 1,41 | Kohlensäure . . . . . . . | 1,291 |
| Stickstoff . . . . . . . . . . | 1,41 | Stickoxydul . . . . . . . | 1,285 |
| Wasserstoff . . . . . . . . . | 1,41 | Schweflige Säure . . . . . | 1,262 |
| Kohlenoxyd . . . . . . . . | 1,41 | Aethylen . . . . . . . . . | 1,257. |

Man kann noch auf eine ganz andere Weise das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen der Gase erhalten, nämlich aus der Beobachtung der Schallgeschwindigkeit und der Vergleichung der beobachteten Geschwindigkeit mit der sogenannten theoretischen Geschwindigkeit der Ausbreitung des Schalles. Wie wir nämlich im ersten Bande[1] sahen, ergibt sich aus der Gleichung für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellenbewegung

$$v = C \cdot \sqrt{\frac{e}{d}}$$

für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles der Ausdruck

$$v = \sqrt{\frac{g \cdot \sigma \cdot b}{s}},$$

worin $b$ der Barometerstand, $s$ die Dichtigkeit des Gases bei dem vorhandenen

1) Man sehe im ersten Bande p. 533 und p. 650 ff.

Barometerstande und der vorhandenen Temperatur, $\sigma$ die Dichtigkeit des Quecksilbers und $g$ die Beschleunigung beim freien Falle ist. Um indess die hiernach berechnete Geschwindigkeit mit der beobachteten in Einklang zu bringen, mussten wir noch einen constanten Coefficienten hinzufügen und dem Ausdrucke die Form geben

$$v = \sqrt{\frac{g \cdot \sigma \cdot b}{s} \cdot k},$$

worin wir dann als Mittel aus den Versuchen von Masson, Hirn und Weisbach, wie dort angegeben wurde,

$$k = 1{,}40$$

setzten.

Schon damals wiesen wir darauf hin, dass der Grund dieser Nichtübereinstimmung zwischen der einfachen Theorie und der Erfahrung darin liege, dass bei ersterer nicht Rücksicht genommen sei auf die Wärme, welche durch die Compression oder Ausdehnung des Gases entwickelt oder verbraucht werde; durch diese Wärme steigt die Temperatur an den verdichteten Stellen, sinkt sie an den Stellen der Verdünnung, und diese Temperaturänderung hat denselben Erfolg, als ob bei ungeänderter Temperatur die Elasticität des Gases grösser geworden sei. Dass dieser Coefficient $k$ das Verhältniss zwischen den beiden specifischen Wärmen ist, lässt sich in folgender Weise ableiten[1]).

Wir erhielten im ersten Theile §. 122 für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellenbewegung den Ausdruck

$$v = C\sqrt{\frac{e}{d}},$$

worin für longitudinale Wellen $C = 1$ war, indem wir die Beschleunigung berechneten, welche ein Punkt in Folge seiner Verschiebung bei der schwingenden Bewegung erhält. Bezeichnen wir die Verschiebung des Punktes aus seiner Gleichgewichtslage gegen die benachbarten Punkte, gemessen nach dem ursprünglichen Abstande mit $\eta$, und mit $e$ den Elasticitätscoefficienten der Punktreihe, so war die bei longitudinaler Bewegung den Punkt in die Gleichgewichtslage zurückführende Kraft

$$\psi = -e \cdot \eta,$$

worin indess auf die durch die Temperaturänderung eintretende Vermehrung der Elasticität noch keine Rücksicht genommen ist. Bezeichnen wir nun aber die Vergrösserung der Elasticität, welche durch Steigerung der Temperatur an den verdichteten Stellen eintritt, mit $\varkappa \cdot e$, so wird die Kraft, welche den Punkt bei einer Verschiebung $\eta$ in die Gleichgewichtslage zurückführt, in Folge dieser Temperatursteigerung zunehmen um

$$\varkappa \cdot \eta \cdot e.$$

1) Man sehe auch *La Place*, Mécanique céleste. T. V. Ann. de chim. et de phys. T. III. *Poisson*, Ann. de chim et de phys. T. XXIII. Gilbert, Ann. Bd. LXXVI.

Die Kraft, mit welcher der Punkt in die Gleichgewichtslage bei der Verschiebung $\eta$ zurückgeführt wird, ist somit

$$\psi = -\eta \cdot e - \varkappa \cdot \eta \cdot e = -e \cdot \eta (1 + \varkappa).$$

Die Beschleunigung somit

$$\varphi = -\frac{e}{d} \eta (1 + \varkappa),$$

oder wenn wir für $e$ und $d$ die für die Schwingungen der Luft gültigen Grössen einsetzen,

$$\varphi = -\frac{\sigma b g}{s} \cdot \eta (1 + \varkappa).$$

Führen wir nun die Rechnungen ganz ebenso durch, wie in dem erwähnten §., so erhalten wir für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellenbewegung den Ausdruck

$$v = C \cdot \sqrt{\frac{e}{d} (1 + \varkappa)}$$

oder speciell für die der Schallwellen in der Luft

$$v = \sqrt{\frac{g \cdot \sigma \cdot b}{s} (1 + \varkappa)}$$

und es handelt sich nur darum, den Coefficienten $\varkappa$ zu bestimmen. Wir gelangen dazu mit Hülfe der Gleichung für die adiabatische Curve. Denn die Ausdehnungen und Compressionen bei den Schallschwingungen erfolgen so rasch, dass eine Ausgleichung der durch dieselben eintretenden Temperaturänderungen mit der Umgebung nicht eintreten kann, dieselben erfolgen also ohne Zufuhr oder Fortnahme von Wärme.

Bezeichnen wir demnach die Spannung der Luft an den verdichteten Stellen mit $p$, die Dichtigkeit der Luft an denselben mit $s_1$, während der Barometerstand $b$ und die dem entsprechende Dichtigkeit $s$ ist, so ist nach §. 49

$$p = b \left(\frac{s_1}{s}\right)^k,$$

worin, wie wir sahen, $k$ das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen $\frac{c_p}{c}$ ist.

Daraus folgt weiter

$$\frac{p}{s_1} = \frac{b}{s} \left(\frac{s_1}{s}\right)^{k-1}$$

$$\frac{p}{s_1} - \frac{b}{s} = \frac{b}{s} \left\{ \left(\frac{s_1}{s}\right)^{k-1} - 1 \right\}.$$

Diese letzte Gleichung gibt uns mit $\sigma \cdot g$ multiplicirt die Zunahme der Beschleunigung der Lufttheilchen in Folge der Temperaturerhöhung, welche durch die Compression eingetreten ist, wie sich unmittelbar daraus ergibt, dass die auf der linken Seite der Gleichung stehende Differenz ohne eine solche

Temperaturerhöhung einfach gleich Null sein würde, indem dann nach dem Mariotte'schen Gesetze

$$p' = b \cdot \frac{s_1}{s}$$

sein würde. Es ist deshalb

$$\frac{p}{s_1} - \frac{b}{s} = \frac{b}{s} \cdot \eta \cdot \varkappa,$$

somit

$$\frac{b}{s}\left\{\left(\frac{s_1}{s}\right)^{k-1} - 1\right\} = \frac{b}{s} \cdot \eta \cdot \varkappa$$

oder

$$\varkappa = \frac{\left(\frac{s_1}{s}\right)^{k-1} - 1}{\eta}.$$

Die Verschiebung $\eta$ der Lufttheilchen gemessen nach ihrem ursprünglichen Abstande, oder die stattgefundene Compression ist nun gleich dem Quotienten aus der stattgefundenen Volumänderung der Luft dividirt durch das ursprüngliche Volumen. Setzen wir also das ursprüngliche Volumen der Gewichtseinheit Luft gleich $v$, das Volumen der Gewichtseinheit an den comprimirten Stellen gleich $v'$, so ist

$$\eta = \frac{v - v'}{v}$$

und setzen wir hier $v = \frac{1}{s}$, $v' = \frac{1}{s_1}$, so wird

$$\eta = \frac{s_1 - s}{s_1} = \frac{ds}{s_1}.$$

Setzen wir diesen Werth für $\eta$ in die Gleichung für $\varkappa$ ein, und multipliciren gleichzeitig im Zähler und Nenner mit $\frac{s_1}{s}$, so wird

$$\varkappa = \frac{\left(\frac{s_1}{s}\right)^{k} - \frac{s_1}{s}}{\frac{ds}{s}},$$

wofür wir auch schreiben können, da $s_1 = s + ds$

$$k = \frac{\left(1 + \frac{ds}{s}\right)^{k} - \left(1 + \frac{ds}{s}\right)}{\frac{ds}{s}}.$$

Entwickeln wir die Potenz im Zähler nach dem binomischen Satze, so wird schliesslich

$$\varkappa = \frac{1 + k\frac{ds}{s} + \frac{k \cdot (k-1)}{1 \cdot 2} \cdot \left(\frac{ds}{s}\right)^2 + \cdots - 1 - \frac{ds}{s}}{\frac{ds}{s}}$$

und wenn wir höhere Potenzen des jedenfalls sehr kleinen $ds$ vernachlässigen,

$$\varkappa = k - 1 + \frac{k(k-1)}{1 \cdot 2} \cdot \frac{ds}{s}$$

und schliesslich

$$1 + \varkappa = k + \frac{k(k-1)}{1 \cdot 2} \frac{ds}{s}.$$

Der in den Ausdruck für die Schallgeschwindigkeit eingehende Coefficient $1 + \varkappa$ besteht somit aus einem constanten Gliede, welches gleich dem Verhältniss der beiden specifischen Wärmen ist, und einem von der Verdichtung abhängigen Gliede. Es folgt somit, entsprechend den im ersten Bande besprochenen Versuchen von Regnault, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles mit steigender Intensität zunehmen muss, da mit dieser der Werth von $ds$, oder die Compression an den verdichteten Stellen wächst. Ist die Intensität das Schalles nur gering, so können wir das mit $ds$ behaftete Glied wegen des kleinen Werthes von $ds$ vernachlässigen, und dann wird

$$v = \sqrt{\frac{g \cdot \sigma \cdot b}{s} \cdot k}$$

und weiter

$$k = \frac{v^2 \cdot s}{g \cdot b \cdot \sigma}.$$

In diese Gleichung für $k$ haben wir demnach für $v$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit wenig intensiver Schalle einzusetzen. Wie wir §. 162 des ersten Theiles bemerkten, können wir dafür die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in freier Luft setzen, da wegen der raschen Abnahme der Intensität bei der Ausbreitung dort $ds$ vernachlässigt werden darf. Denn da aus Regnault's Versuchen über die Fortpflanzung in Röhren sich ein Einfluss der Röhrenweite ergab, kann man nicht vollkommen sicher sein, dass selbst bei den weitesten von ihm angewandten Röhren die Geschwindigkeit derjenigen in freier Luft gleich ist. Für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in freier Luft fanden, wie wir damals sahen, Moll und van Beek die Zahl 332,7 für $0^0$ und trockne Luft, die französischen Akademiker 1822 die Zahl 331,2, Bravais und Martin 332,4 und schliesslich Regnault 330,7. Wie wir damals sahen, ist die Regnault'sche Zahl die wahrscheinlich richtigste, und mit dieser wird

$$k = 1{,}3945,$$

während das Mittel aus den drei andern nach einer und derselben Methode erhaltenen Zahlen $v = 332{,}1$ den Werth

$$k = 1{,}4078$$

liefert. Da der Regnault'sche Werth nicht absolut sicher ist, so werden wir ihn richtig würdigen, wenn wir ihm das dreifache Gewicht der übrigen geben, und das Mittel dieser beiden Werthe für $k$ als wahrscheinlichsten Werth einsetzen. Damit wird

$$k = 1{,}4011,$$

während das Mittel aus den Versuchen von Masson, Weisbach, Hirn und Cazin

$$k = 1{,}4037$$

ist. Die beiden Zahlen stimmen so nahe überein, wie es bei der Schwierigkeit der genauen experimentellen Bestimmung des Verhältnisses von $k$ nur möglich ist, sie zeigen zugleich, dass wir berechtigt waren, im ersten Bande $k = 1{,}40$ einzusetzen.

Für andere Gase als Luft geben die p. 657 des ersten Bandes nach den Versuchen von Regnault angegebenen Werthe für die Schallgeschwindigkeit für $k$ folgende Zahlen

| | |
|---|---|
| Wasserstoff | $k = 1{,}3996$ |
| Kohlensäure | 1,3650 |
| Stickoxydul | 1,3679 |
| Ammoniak | 1,2441. |

Bei der Schwierigkeit, ausgedehnte Röhrenleitungen mit reinen Gasen zu füllen, sind indess für die Gase die aus den Pfeifentönen abgeleiteten Geschwindigkeiten vorzuziehen. Wir haben im ersten Bande p. 661 die von Dulong so erhaltenen Werthe der Geschwindigkeiten und die aus denselben abgeleiteten Werthe von $k$ zusammengestellt. Folgende Tabelle enthält die Zahlen von Dulong zusammengestellt mit denen, welche Masson nach derselben Methode erhielt, den vorhin schon angegebenen von Cazin und den im vorigen §. theoretisch berechneten Werthen von $k$. Die Zahlen von Dulong und Masson sind auf den Werth von $k = 1{,}401$ für Luft umgerechnet. Mit den Orgelpfeifen bestimmt man nämlich direkt das Verhältniss der Schallgeschwindigkeiten in den Gasen und in Luft, und erhält dann, wenn dieses Verhältniss mit $V$ bezeichnet wird, den Werth $k'$ aus der Gleichung

$$k' = k \cdot V^2 \delta,$$

worin $\delta$ die Dichtigkeit des betreffenden Gases, jene der Luft gleich 1 gesetzt, bedeutet. Den Werth $k$ haben Dulong und Masson unter Annahme der Zahl $333^{\mathrm{m}}$ für die Schallgeschwindigkeit in Luft berechnet, welche für $k$ zu dem Werthe 1,415 führt. Damit werden dann auch alle übrigen Zahlen im Verhältniss von 1,415 zu 1,401 zu gross, sie müssen demnach, um mit dem für Luft aus der Geschwindigkeit des Schalles berechneten Werthe für $k$ vergleichbar zu sein, auf denselben, so wie wir ihn gefunden, umgerechnet werden.

**Tabelle der Werthe von $k$.**

| Namen der Gase | Werthe von $k$ nach | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Dulong | Masson | Cazin | der Theorie |
| Atmosphärische Luft . | 1,401 | 1,401 | 1,410 | 1,409 |
| Sauerstoff. . . . . . . | 1,398 | 1,401 | 1,410 | 1,402 |
| Stickstoff . . . . . . . | — | 1,401 | 1,410 | 1,420 |
| Wasserstoff. . . . . . | 1,390 | 1,401 | 1,410 | 1,413 |
| Kohlensäure . . . . . | 1,322 | 1,274 | 1,291 | 1,257 |
| Kohlenoxyd . . . . . | 1,407 | 1,409 | 1,410 | 1,411 |
| Stickoxydul. . . . . . | — | 1,267 | 1,285 | 1,250 |
| Stickoxyd . . . . . . | 1,327 | 1,390 | — | 1,403 |
| Grubengas . . . . . . | — | 1,315 | — | 1,266 |
| Aethylen . . . . . . . | 1,225 | 1,257 | 1,257 | 1,125 |
| Schweflige Säure. . . | — | 1,248 | 1,262 | 1,256 |
| Chloräthyl . . . . . . | — | — | — | 1,128 |
| Chlorwasserstoff . . . | — | 1,392 | — | 1,422 |
| Schwefelwasserstoff . | — | 1,258 | — | 1,312 |
| Ammoniak . . . . . . | — | 1,300 | 1,328 | 1,300 |

Von den beobachteten Werthen von $k$ sind nach den vorhin gemachten Bemerkungen die aus den Schallgeschwindigkeiten abgeleiteten jedenfalls die sichersten; dieselben sind im allgemeinen etwas kleiner als die von Cazin gefundenen, und ebenso im allgemeinen etwas kleiner als der theoretische Werth von $k$, mit dem sie indess so nahe übereinstimmen, dass sie eine schöne Bestätigung der Theorie liefern. Der Unterschied der theoretischen Werthe von $k$ und der beobachteten erklärt sich schon dadurch, dass der Werth von $A$, des Wärmewerth der Arbeitseinheit nicht vollkommen sicher ist. Wir haben nach den Versuchen von Joule für $A$ den Werth $\frac{1}{422}$ eingesetzt, sahen indess, dass auch mehrfach kleinere Werthe dafür sich aus den Versuchen ergaben. Da wir aus den Versuchen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in der Luft nun den oben angeführten Werth von $k$ als ziemlich sicher ansehen können, so lässt sich derselbe benutzen, um den Werth von $A$ zu berechnen.

Wir hatten §. 49 allgemein die Gleichung

$$c_p - c = A \cdot R,$$

somit

$$\frac{c_p - c}{R} = A;$$

setzen wir nun die der atmosphärischen Luft entsprechenden Werthe ein, so wird

$$A = \frac{0{,}23751 - 0{,}16952}{29{,}266} = \frac{1}{430{,}4}$$

oder in runder Zahl für $\frac{1}{A} = 430$, so dass also das mechanische Aequivalent der Wärme etwas grösser sein würde, als es sich aus den Versuchen von Joule ergeben hat.

Da der Werth von $R$ für Luft sich mit grosser Sicherheit bestimmen lässt, und ebenso bei dem Verfahren von Regnault auch der gefundene Werth von $c_p$ das grösste Zutrauen verdient, so wird man, in Berücksichtigung der sehr grossen Schwierigkeit, die es hat, bei direkter Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes alle Correctionen mit Sicherheit anzubringen, den so berechneten Werth von $A$ als der Wahrheit näherkommend annehmen müssen. Wir werden deshalb bei numerischen Rechnungen von jetzt ab $\frac{1}{A} = 430$ setzen.

Die Abweichungen der Werthe $k$, wie sie die Theorie gibt, von den experimentellen Resultaten liegen zum Theil darin, dass die Gase unseren Voraussetzungen nicht strenge entsprechen, sie folgen eben nicht strenge dem Mariotte'schen Gesetze, und ihre Ausdehnungscoefficienten sind von Druck und Temperatur abhängig, und im allgemeinen grösser als der in der Berechnung von $k$ angenommene. Auf Einzelheiten hier einzugehen, würde uns zu weit führen; nur möge darauf hingewiesen werden, dass eben wegen dieser Abweichungen der Gase von dem vollkommenen Gaszustand die Grundlage der Berechnung der specifischen Wärme bei constantem Volumen nicht mehr strenge richtig ist. Die Theorie setzt nämlich voraus, dass die gesammte zur Vermehrung der Energie verbrauchte Wärme durch die specifische Wärme bei constantem Volumen gegeben sei, dass diejenige bei constantem Drucke nur um den Betrag der zur äussern bei der Ausdehnung geleisteten Arbeit verwandten Wärme grösser sei, somit also, dass bei der Ausdehnung keine innere Arbeit geleistet werde. Diese Annahme gilt eben nicht mehr, sobald die Gase von dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze abweichen, dann ist zur Ausdehnung, zur Entfernung der Moleküle von einander auch ein gewisser Betrag von Arbeit nöthig, und die Differenz von specifischer Wärme bei constantem Drucke und constantem Volumen wird um diesen Betrag grösser. Dass in der That eine gewisse innere Arbeit beim Ausdehnen der Gase geleistet wird, folgt, wie wir später bei Betrachtung der Dämpfe näher nachweisen werden, schon aus der Beobachtung Regnaults, dass die specifische Wärme der Kohlensäure von der Temperatur abhängig ist; es ist aber überdies direkt durch Versuche von Joule und Thomson[1]) nachgewiesen, nach denen die Gase, auch wenn sie ohne Leistung äusserer Arbeit sich ausdehnen, sich abkühlen und zwar um so mehr, je stärker sie vom Mariotte'schen Gesetze abweichen.

1) *Thomson*, Transactions of the Royal Society of Edinburgh. Vol. XX. Part. II. Krönig's Journal Bd. III. p. 371 ff. *Joule* und *Thomson*, Philos. Magazin. IV. Ser. Vol. IV. Vol. VI. Philosophical Transactions of the Royal Society of London for 1854. p. 321.

## §. 51.

**Specifische Wärme fester und flüssiger Körper.** Die specifische Wärme der festen und flüssigen Körper ist, wie sich das schon nach dem von Regnault für die Kohlensäure erhaltenen Resultate erwarten lässt, nach den Versuchen von Dulong und Petit, Regnault und andern keine constante Grösse, sie ändert sich mit der Dichtigkeit des Körpers, mit seiner Temperatur und mit seinem Aggregatzustande; überdies besitzen diejenigen Substanzen, welche in allotropen Modificationen vorkommen, in dieser häufig ebenfalls eine verschiedene specifische Wärme.

Mit zunehmender Dichtigkeit eines Körpers nimmt im allgemeinen die specifische Wärme desselben ab, wie sich aus folgenden Versuchen von Regnault über die specifische Wärme von hartem und weichem Stahl, hartem und weichem Paukenmetall, harten oder spröden und gekühlten Glasthränen ergibt[1]). Die Versuche waren unter übrigens gleichen Umständen nach der Mischungsmethode angestellt, indem jedesmal der zu untersuchende Körper auf circa 98° erwärmt und in Wasser von 15°—20° abgekühlt wurde.

Die von Regnault erhaltenen Zahlen sind folgende:

| Substanz | Dichtigkeit | Specifische Wärme |
|---|---|---|
| Weicher Stahl | 7,8609 | 0,1165 |
| Harter Stahl | 7,7982 | 0,1175 |
| Hartes Paukenmetall | 8,5797 | 0,0858 |
| Weiches Paukenmetall | 8,6438 | 0,0862 |
| Sprödes Glas | — | 0,1923 |
| Gekühltes Glas | — | 0,1937 |

Die Glasthränen waren von Bouteillenglas gemacht, indem man Tropfen desselben in kaltes Wasser fallen liess; ein Theil derselben wurde auf zwei Stunden in einen Glaskühlofen gebracht, wo sie ihre Härte ganz verloren hatten.

Aehnliche Versuche hat Regnault mit Kupfer angestellt[2]); die Dichtigkeit desselben nimmt beim Harthämmern bedeutend zu; dem entsprechend war die specifische Wärme des hartgehämmerten Kupfers bedeutend kleiner.

Reines schmiedbares Kupfer gab bei zwei Versuchen die specifische Wärme 0,09501 und 0,09455.

Dasselbe Kupfer kalt gehämmert gab 0,09360 und 0,09332. Nachdem dasselbe Kupfer durch Rothglühen wieder erweicht worden war, ergab sich die specifische Wärme zu 0,09493 und 0,09479, also wieder wie früher.

Wie man sieht, sind die Unterschiede zwar nur klein, aber doch hinlänglich gross, um den Satz zu rechtfertigen, dass unter sonst gleichen Umständen die specifische Wärme einer Substanz kleiner wird, wenn sie dichter wird.

---

1) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. IX. Poggend. Ann. Bd. LIII.
2) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. LXXIII. Poggend. Ann. Bd. LI.

Aehnliche, zum Theil auch grössere Verschiedenheiten zeigen sich in den specifischen Wärmen einer Substanz, wenn sie in verschiedenen allotropen Modificationen, oder in verschiedenen molekularen Zuständen vorkommen. Der Phosphor erscheint bekanntlich als gewöhnlicher weisser und als rother Phosphor; in beiden Modificationen ist die specifische Wärme fast gleich, nämlich 0,251.

Der Schwefel ändert seine specifische Wärme sehr merklich in den verschiedenen Zuständen. Der natürliche Schwefel kommt in Rhombenoctaedern krystallisirt vor; wenn man geschmolzenen Schwefel krystallisiren lässt, so krystallisirt er in Prismen; es entsteht der sogenannte prismatische Schwefel. Lässt man die aus der Schmelzung erhaltenen klaren Krystalle liegen, so trüben sich dieselben, und es zeigt sich bekanntlich ein allmähliches Uebergehen in den natürlichen octaedrischen Schwefel. Ganz etwas ähnliches zeigt sich bei der Untersuchung der specifischen Wärmen des Schwefels; der geschmolzene Schwefel hat die grösste specifische Wärme, der natürliche die kleinste: lässt man den geschmolzenen Schwefel liegen, so nimmt auch mit seiner Umbildung die specifische Wärme ab. So fand Regnault[1]) die specifische Wärme des

| | | |
|---|---|---|
| frisch geschmolzenen Schwefels | gleich | 0,1844 |
| zwei Monate nach dem Schmelzen | „ | 0,1803 |
| zwei Jahre „ „ „ | „ | 0,1764 |
| natürlich krystallisirten Schwefels | „ | 0,1776. |

Die Kohle hat Regnault in 10 verschiedenen Formen untersucht und bei allen eine verschiedene specifische Wärme gefunden. Die von Regnault erhaltenen Zahlen sind folgende:

| Substanz | Spec. Wärme | Substanz | Spec. Wärme |
|---|---|---|---|
| Thierische Kohle | 0,26085 | Coake von Anthracit | |
| Holzkohle | 0,24150 | aus Philadelphia | 0,20100 |
| Coake von Cannelkohle | 0,20307 | Graphit, natürlicher | 0,20187 |
| „ „ Steinkohle | 0,20085 | „ aus Hochofen | 0,19702 |
| „ „ Anthracit aus | | „ „ Gasretorten | 0,20360 |
| Wales | 0,20171 | Diamant | 0,14687. |

Die Kohlen und Coake enthielten nur geringe Mengen Asche; die Versuche sind nach der Mischungsmethode angestellt, indem die Substanzen bis auf circa 98° erhitzt waren. Die specifische Wärme des Diamantes fanden De la Rive und Marcet[2]) nach der Erkaltungsmethode sogar noch bedeutend kleiner, nämlich gleich 0,1192.

Gegen die Schlussfolgerung aus den Zahlen Regnault's, dass die specifischen Wärmen allotroper Modificationen derselben Substanz verschieden sein

1) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. I. Poggend. Ann. Bd. LIII.
2) *Delarive* und *Marcet*, Poggend. Ann. Bd. LII.

können, hat sich später Kopp[1]) ausgesprochen und die Verschiedenheit der für die verschiedenen Formen derselben Substanz erhaltenen Werthe aus andern Umständen zu erklären gesucht. So glaubt er, dass beim frisch geschmolzenen Schwefel durch das Erhitzen der Uebergang in die octaedrische Form eingeleitet sei, welche von Wärmeentwicklung begleitet ist, und dass ein Theil dieser Wärme im Calorimeter mit aufgenommen sei, dass bei den porösen Formen des Kohlenstoffes die durch Benetzung frei werdende Wärme die specifische Wärme gegenüber der des Diamants zu gross erscheinen lasse.

Ich habe deshalb in Verbindung mit Bettendorf nach dem modificirten Kopp'schen Verfahren, bei welchem der Einfluss der Benetzungswärme fortfällt, die specifische Wärme der verschiedenen Kohlenstoffformen und einiger anderer Körper neu bestimmt, und dieselben Unterschiede wie Regnault gefunden[2]).

Die von mir erhaltenen Zahlen sind folgende:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Graphit aus Gasretorten | 0,2040 | | |
| Graphit, natürl. aus Ceylon | 0,1955 | | |
| Graphit aus Hochofen | 0,1961 | | |
| Diamant | 0,1483 | | |
| Krystallisirtes Arsen | 0,0830 | Dichtigkeit | = 5,727 |
| Amorphes Arsen | 0,0758 | „ | = 4,710 |
| Krystallisirtes Selen | 0,0840 | „ | = 4,808 |
| Amorphes Selen | 0,0953 | | |

Die specifischen Wärmen sind bestimmt zwischen etwa 65° und 18°, nur für das amorphe Selen war die obere Temperaturgrenze 38°, da dasselbe bei 50° schon merklich zu erweichen begann. Da bei der Erweichung innere Arbeit geleistet wird, die beim Festwerden als Wärme wieder abgegeben wird, so muss die specifische Wärme zu gross werden, sobald man eine Substanz auf eine Temperatur erwärmt, bei der das Erweichen beginnt.

Die gefundenen Zahlen zeigen, dass in der That die specifischen Wärmen allotroper Modificationen verschieden sein können.

Von grösserer Wichtigkeit als die bisher betrachteten Verschiedenheiten der specifischen Wärmen ist die Veränderlichkeit derselben mit der Temperatur der untersuchten Substanz. Die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um ein Kilogramm einer Substanz von 0° auf 1° zu erwärmen, ist eine andere als diejenige, welche denselben Körper von 19° auf 20 oder 99° auf 100 erwärmt. Die Ersten, welche für die festen Körper dieses durch Versuche nachwiesen, waren Dulong und Petit[3]). Dieselben beobachteten nach der Mischungsmethode und verfuhren so, dass sie die zu untersuchenden Körper einmal bis zur Tem-

1) *Kopp*, Liebig's Annalen. III. Supplementband. 1864.
2) *Bettendorff* und *Wüllner*, Poggend. Ann. Bd. CXXXIII.
3) *Dulong* und *Petit*, Ann. de chim. et de phys. Tome VII. Schweigger's Journal XXV.

peratur des siedenden Wassers, dann in heissem Oele bis zu 200° resp. 300° erwärmten und dann jedesmal in Wasser von gewöhnlicher Temperatur abkühlten. Ist $p$ das Gewicht, $c$ die specifische Wärme, $T$ die Temperatur des zu untersuchenden Körpers vor dem Eintauchen, ist ferner $M$ der Wasserwerth des Calorimeters, $\vartheta$ seine Temperatur vor, $t$ die Temperatur nach dem Eintauchen, so berechnen wir $c$ aus

$$c = \frac{M(t - \vartheta)}{p(T - t)}.$$

Ist nun $c$ bei verschiedenen Temperaturen nicht constant, so muss die Gleichung einen andern Werth von $c$, je nach dem Werthe von $T$ geben. Dulong und Petit schlossen aus ihren Versuchen, dass die specifische Wärme der Körper mit der Temperatur zunehme. Sie erhielten

| | Specifische Wärme von | | |
|---|---|---|---|
| | 0°—100° | 0°—200° | 0°—300° |
| Eisen | 0,1098 | 0,1150 | 0,1218 |
| Kupfer | 0,0949 | — | 0,1013 |
| Zink | 0,0927 | — | 0,1015 |
| Silber | 0,0559 | — | 0,0611 |
| Antimon | 0,0507 | — | 0,0549 |
| Platin | 0,0335 | — | 0,0355 |
| Glas | 0,177 | — | 0,190 |

Einige wenige Angaben von Regnault zeigen dasselbe [1]). So gibt er an, dass die specifische Wärme des Bleies zwischen — 77° und + 10° gleich ist 0,03065, während er zwischen + 10 und 100° gefunden hatte 0,03140.

Die angeführten Zahlen liefern die mittlern specifischen Wärmen zwischen den Temperaturgrenzen des Versuches; das heisst sie geben die Wärmemenge, welche zwischen diesen Grenzen nothwendig sein würde, um 1 Kilogramm um 1° zu erwärmen, vorausgesetzt, dass innerhalb der Grenzen die specifische Wärme constant sei. Sie geben uns daher noch keinen Aufschluss darüber, wie die specifische Wärme mit der Temperatur sich ändert. Diese Lücke ist für eine grosse Anzahl fester Körper durch die Versuche von Bède ausgefüllt [2]).

Bezeichnen wir die Wärmemenge, welche zur Erwärmung eines Kilogramm irgend eines Körpers bis zur Temperatur $t^0$ von $0^0$ an erforderlich ist, mit $Q_t$, die specifische Wärme bei $0^0$, das heisst die Wärmemenge, welche nothwendig ist, um 1 Kilogramm der zu untersuchenden Substanz von $0^0$ auf $1^0$ zu erwärmen, mit $k$, so wird man die Wärmemenge $Q_t$, da die specifische Wärme mit der Temperatur zunimmt, darstellen können durch die Gleichung

$$Q_t = k\,t + a\,t^2 + b\,t^3,$$

worin $a$ und $b$ zwei für jede Substanz zu bestimmende Constanten sind. Er-

1) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. T. LXXIII u. III. Sér. T. XXVI.
2) *Bède*, Mémoires couronnés etc. de l'Acad. de Bruxelles. T. XXVII.

wärmen wir denselben Körper bis auf die Temperatur $t'^0$ von $0^0$ an, so wird ebenso

$$Q_{t'} = k\,t' + a\,t'^2 + b\,t'^3.$$

Subtrahiren wir beide Gleichungen, so wird

$$Q_{t'} - Q_t = k\,(t' - t) + a\,(t'^2 - t^2) + b\,(t'^3 - t^3)$$

und dividiren wir diese Gleichung durch $t' - t$, so wird

$$\frac{Q_{t'} - Q_t}{t' - t} = k + a\,(t' + t) + b\,(t'^2 + t'\,t + t^2).$$

Dieser Ausdruck gibt uns die Wärmemenge, welche nothwendig ist, um zwischen den Temperaturgrenzen $t$ und $t'$ den Körper um $1^0$ zu erwärmen, vorausgesetzt, dass zwischen diesen Grenzen die specifische Wärme constant ist; er liefert uns also die mittlere Wärmecapacität zwischen den Temperaturen $t$ und $t'$, wenn die drei constanten Grössen $k$, $a$, $b$, bekannt sind. Um diese zu erhalten, bedarf es nun dreier Beobachtungen der mittlern Wärmecapacität zwischen drei Temperaturgrenzen. Diese liefern uns drei Gleichungen, aus denen wir dann die drei zu bestimmenden Grössen erhalten. So bestimmte Bède die mittlern Wärmecapacitäten

| für | zwischen den Temperaturen | | |
|---|---|---|---|
| Eisen | $15^0$—$100^0$ zu 0,11230; | $16^0$—$142^0$ zu 0,11533; | $20^0$— $247^0$ zu 0,12331 |
| Kupfer | $15^0$—$100^0$ „ 0,09331; | $16^0$—$172^0$ „ 0,09483; | $17^0$— $247^0$ „ 0,09680 |
| Zinn | $15^0$—$100^0$ „ 0,05445; | $15^0$—$172^0$ „ 0,05753; | $16^0$— $213^0$ „ 0,05832 |
| Blei | $14^0$—$108^0$ „ 0,03050; | $16^0$—$172^0$ „ 0,03170; | —— — |
| Zink | $16^0$—$101^0$ „ 0,09088; | $17^0$—$172^0$ „ 0,09385; | $17^0$— $213^0$ „ 0,09563. |

Wenn man nun nach diesen Beobachtungen die Gleichungen für die mittlern specifischen Wärmen bildet, so findet man, dass stets die Constante $b = 0$ ist, dass dieselbe also die Form erhält

$$c_{t'-t} = k + a\,(t' + t).$$

So ergibt sich für

| | $k$ | $a$ |
|---|---|---|
| Eisen | $k =$ 0,1053; | $a =$ 0,000071 |
| Kupfer | 0,0910 | 0,000023 |
| Zinn | 0,0500 | 0,000044 |
| Blei | 0,0286 | 0,000019 |
| Zink | 0,0865 | 0,000044. |

Die mittlere specifische Wärme zwischen $0^0$ und $t'^0$ erhalten wir daraus, wenn wir $t = 0$ setzen

$$c_{t'} = k + a\,t'$$

und die wahre specifische Wärme bei $t'^0$, das heisst jene Wärmemenge, welche nothwendig ist, um von $t'^0$ an ein Kilogramm der betreffenden Substanz um $1^0$ zu erwärmen, wenn wir $t = t'$ setzen, also

$$k_{t'} = k + 2at',$$

wenn wir mit $k_{t'}$ die specifische Wärme bei $t'^0$ bezeichnen. Daraus erhalten wir z. B. für Eisen, für die mittlern und wahren specifischen Wärmen folgende Werthe

| Temperatur | $c_t$ | $k_t$ | Temperatur | $c_t$ | $k_t$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 0,1053 | 0,1053 | 200° | 0,1195 | 0,1337 |
| 50° | 0,1088 | 0,1124 | 250° | 0,1230 | 0,1407 |
| 100° | 0,1124 | 0,1195 | 300° | 0,1266 | 0,1479 |
| 150° | 0,1159 | 0,1275. | | | |

Aehnliche Resultate erhielt Byström für eine Anzahl Metalle, welche er nach der Mischungsmethode bis zu der Temperatur von 300° untersuchte [1]). Folgende Tabelle enthält die von Byström gefundenen Zahlen.

| Temperatur | Specifische Wärme von | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Roheisen | Gussstahl | Reinem Eisen | Silber | Platin |
| 0° C. | 0,12768 | 0,11782 | 0,111641 | 0,05698 | 0,032386 |
| 50 | 0,12830 | 0,11850 | 0,112369 | 0,05715 | 0,032480 |
| 100 | 0,12954 | 0,11986 | 0,113795 | 0,05749 | 0,032668 |
| 150 | 0,13140 | 0,12190 | 0,115949 | 0,05800 | 0,032950 |
| 200 | 0,13388 | 0,12462 | 0,118821 | 0,05868 | 0,033326 |
| 250 | 0,13698 | 0,12802 | 0,122411 | 0,05953 | 0,033796 |
| 300 | 0,14070 | 0,13216 | 0,126719 | 0,06055 | 0,034750 |

Ebenso auch wie bei den festen Körpern wächst die specifische Wärme mit steigender Temperatur bei den Flüssigkeiten. Dass, den frühern Ansichten entgegen, eine Zunahme der specifischen Wärme beim Wasser stattfinde, wurde zuerst von Neumann nachgewiesen, er erhielt für die specifische Wärme des siedenden Wassers, jene bei mittlern Temperaturen (20°) gleich 1 gesetzt, 1,0127 [2]).

Am ausgedehntesten ist diese Frage von Regnault untersucht worden. Nach der Erkaltungsmethode zeigte er für eine Reihe von Flüssigkeiten, dass schon eine geringe Aenderung der Temperatur eine merkliche Aenderung der specifischen Wärme zur Folge habe. So fand er z. B. unter andern [3])

| Substanzen | Specifische Wärmen 20°—15° | 15°—10° | 10°—5° |
|---|---|---|---|
| Quecksilber | 0,0290 | 0,0283 | 0,0282 |
| Citronenöl | 0,4501 | 0,4424 | 0,4489 |
| Schwefelkohlenstoff | 0,2206 | 0,2183 | 0,2179 |
| Alkohol | 0,6148 | 0,6017 | 0,5987 |
| Holzgeist | 0,6009 | 0,5868 | 0,5901 |

1) *Byström*, Öfversigt af Stockholm Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1860. Berliner Berichte über die Fortschritte der Physik für 1860. Obige Tabelle ist den Berliner Berichten entnommen.

2) *Neumann*, Poggend. Ann. Bd. XXIII.

3) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. IX. Poggend. Ann. Bd. LXII.

Eine sehr genaue Versuchsreihe über die Veränderung der specifischen Wärmen mit der Temperatur hat Regnault für Wasser angestellt[1]). Er stellte zu dem Ende neben einen Wasserkessel ein grosses Calorimeter, dessen Wassermenge auf das genaueste bestimmt war. In das Calorimeter führte er, nahe dem Boden, aus dem Wasserkessel eine Röhre, welche mit einem Hahn verschlossen werden konnte. Das Ende dieser Röhre im Calorimeter besass eine grosse Anzahl kleiner Löcher nach Art einer Giesskanne. Wurde der Hahn der Röhre geöffnet, so strömte das erhitzte Wasser in Folge des Dampfdruckes im Kessel in einer Menge feiner Strahlen in das Wasser des Calorimeters; eine Rührvorrichtung bewirkte, dass das warme und kalte Wasser sich rasch mischten, und ein fein gearbeiteter Wasserstandszeiger gab die Menge des aus dem Dampfkessel zugeströmten Wassers an. Die Temperaturbestimmungen und Correctionen wurden wie bei den früher erwähnten Versuchen nach der Mischungsmethode gemacht. Die Versuche erstreckten sich bis zu 190°. Aus denselben folgerte Regnault, dass sich die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen $t^0$ und $t'^0$ darstellen lasse durch

$$c_{t'-t} = 1 + a\,(t' + t) + b\,(t'^2 + tt' + t^2),$$

worin also die specifische Wärme bei 0° gleich 1 gesetzt wird. Seine Versuche lieferten nun

$$c_{100-0} = 1{,}005;\ c_{200-0} = 1{,}016,$$

daraus

$$c_{t'-t} = 1 + 0{,}00002\,(t' + t) + 0{,}0000003\,(t'^2 + tt' + t^2).$$

Für die mittlere specifische Wärme von $0 - t'$ ergibt sich daraus

$$c_{t'} = 1 + 0{,}00002\,t' + 0{,}0000003\,t'^2;$$

die wahre specifische Wärme bei $t'^0$, welche wir erhalten, indem wir $t' = t$ setzen, wird dann

$$k_{t'} = 1 + 0{,}00004\,t' + 0{,}0000009\,t'^2.$$

Hiernach erhalten wir für die wahren und mittlern specifischen Wärmen des Wassers

| Temperatur | $c_t$ | $k_t$ |
|---|---|---|
| 0° | 1,0000 | 1,0000 |
| 10 | 1,0002 | 1,0005 |
| 20 | 1,0005 | 1,0012 |
| 40 | 1,0013 | 1,0030 |
| 60 | 1,0023 | 1,0056 |
| 80 | 1,0035 | 1,0089 |
| 100 | 1,0050 | 1,0130 |
| 150 | 1,0097 | 1,0262 |
| 250 | 1,0160 | 1,0440. |

Die Aenderung der specifischen Wärme des Wassers ist, wie man sieht, klein, so dass man bei den meisten Versuchen über specifische Wärme, wo es

1) *Regnault*, Mémoires de l'Acad. des sciences. T. XXI.

Wasser nur wenige Grade erwärmt wird, dieselbe vernachlässigen darf, und eine ganz innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegende Ungenauigkeit begeht, wenn man innerhalb dieser Temperaturgrenzen die specifische Wärme gleich 1 setzt.

In ähnlicher Weise wie für das Wasser hat Regnault später auch die specifischen Wärmen einer ziemlichen Anzahl von andern Flüssigkeiten untersucht[1]). Neben dem Calorimeter, welches ein ähnliches Abkühlungsgefäss enthielt, wie für die Versuche über specifische Wärme der Gase, war der Erwärmungsapparat für die Flüssigkeiten aufgestellt, ein in einem Wasserbade hängender Cylinder. Von dem untern Ende des Cylinders führte eine mit einem Hahn verschliessbare Röhrenleitung in das Abkühlungsgefäss des Calorimeters. Das obere Ende des Cylinders war durch eine andere Röhrenleitung mit einem verdichtete Luft enthaltenden Reservoir in Verbindung gesetzt. Wurde der Hahn der das Erwärmungsgefäss mit dem Abkühlungsgefäss verbindenden Röhre geöffnet, so trat fast momentan in Folge des auf der Oberfläche der Flüssigkeit wirkenden Druckes eine gewisse Menge der erhitzten Flüssigkeit in das Abkühlungsgefäss, welche nachher durch Wägung bestimmt werden konnte.

Für alle untersuchten Flüssigkeiten fand Regnault, dass man die specifischen Wärmen von $0^0$ bis $t^0$ darstellen konnte durch eine Gleichung von der Form

$$c_t = A + Bt + Ct^2$$

der die wahren specifischen Wärmen bei $t^0$ durch

$$k_t = A + 2\,Bt + 3\,Ct^2.$$

Die von Regnault gefundenen Zahlen sind folgende:

| Namen der Flüssigkeiten | $A$ | $B$ | $C$ |
|---|---|---|---|
| Alkohol . . . . . . . . | 0,54754 | 0,0011218 | 0,000002206 |
| Terpentinöl . . . . . . | 0,41058 | 0,0006193 | — 0,000001327 |
| Schwefelkohlenstoff . . | 0,23523 | 0,0000815 | 0 |
| Aethyläther . . . . . . | 0,52901 | 0,0002958 | 0 |
| Chloroform . . . . . . | 0,23235 | 0,0000507 | 0 |
| Jodäthyl . . . . . . . . | 0,16164 | 0,0000825 | 0 |
| Cyanäthyl . . . . . . . | 0,50856 | 0,0012682 | 0 |
| Essigäther . . . . . . . | 0,52741 | 0,0005232 | 0 |
| Chlorkohlenstoff $C\,Cl_4$ . | 0,19798 | 0,0000906 | 0 |
| Petrolen . . . . . . . . | 0,41724 | 0,0008994 | 0 |
| Aceton . . . . . . . . . | 0,50643 | 0,0003965 | 0 |
| Benzin[2]) . . . . . . . . | 0,37980 | 0,0007200 | 0 |

1) *Regnault*, Mémoires de l'Acad. T. XXVI.

2) *Schüller*, Poggend. Ann. Ergänzungsband V.

Die von Regnault gegebenen Zahlen für die specifischen Wärmen der Flüssigkeiten gelten bis in die Nähe der jedesmaligen Siedetemperaturen. Für fünf der von Regnault untersuchten Flüssigkeiten hat dann Hirn in der §. 47 beschriebenen Weise die specifischen Wärmen bis zu einer Temperatur von 160° verfolgt [1]). Es zeigt sich ein stetiges und zuweilen ein sehr rasches Steigen der specifischen Wärmen. Hirn stellt die wahren specifischen Wärmen, welche nach der von ihm angewandten Erkaltungsmethode direkt beobachtet werden, durch Gleichungen von folgender Form dar

$$k_t = A + B \cdot t - C t^2 + D t^3.$$

Die von Hirn gegebenen Werthe von $A$, $B$, $C$, $D$ sind folgende:

| | $A$ | $B$ | $C$ | $D$ |
|---|---|---|---|---|
| Alkohol . . . . . | 0,42291912 | 0,0054814903 | 0,00003966255 | 0,0000020246464 |
| Aether . . . . . | 0,56395996 | 0,0015979463 | 0,0000080401256 | 0,000000072516604 |
| Chlorkohlenstoff | 0,1902982 | 0,0006576505 | 0,0000058192222 | 0,000000021069753 |
| Schwefelkohlenst. | 0,22957866 | 0,00033234738 | 0,00000021517814 | 0,000000001027344 |
| Terpentinöl . . . | 0,40048004 | 0,0018778037 | 0,000004825459 | 0,0000000085891667. |

Für Alkohol und Aether weichen die Zahlen von Hirn nicht unbeträchtlich von denen Regnault's ab; für Alkohol sind die specifischen Wärmen bei

| | nach Hirn | nach Regnault |
|---|---|---|
| 40° | 0,59167637 | 0,647877 |
| 80° | 0,71125991 | 0,769381 |
| 120° | 0,85941613 | |
| 160° | 1,11389145 | |

so dass die specifische Wärme des Alkohols beträchtlich grösser wird als jene des Wassers.

Da die specifische Wärme der festen Körper mit der Temperatur wächst, so ist wohl vorauszusetzen, dass die specifische Wärme sich mit dem Aggregatzustande ändert, dass diejenige einer Substanz im flüssigen Zustande grösser ist als im festen Zustande. Das ergeben auch die Versuche Regnault's [2]). Zugleich zeigte er, dass das Wachsen der specifischen Wärme der festen zu jener der flüssigen Substanz nicht ganz plötzlich ist, sondern durch ein rascheres Zunehmen in der Nähe des Schmelzpunktes vorbereitet wird. Es ergibt sich dies schon aus den vorhin angegebenen Werthen der specifischen Wärmen des Blei's.

Für Phosphor sind die specifischen Wärmen

| von −77,75 bis +10 | −21 bis +7 | +10 bis 30 | +45 bis 50° (Phosph. flüss.) |
|---|---|---|---|
| 0,1740 | 0,1788 | 0,1887 | 0,2045; |

1) *Hirn*, Ann. de chim. et de phys. IV. Sér. T. X.

2) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXVI.

wie man sieht, nimmt die specifische Wärme fast ganz regelmässig zu, ohne beim Uebergang in den flüssigen Zustand eine plötzliche auffallende Zunahme zu zeigen. Dass die specifischen Wärmen der flüssigen Körper im allgemeinen grösser sind als die der festen, zeigen folgende Angaben:

| Substanz | Specifische Wärme. | |
|---|---|---|
| | fest | flüssig |
| Brom | 0,08432 | 0,10513 |
| Quecksilber | 0,03136 | 0,03332 |
| Wasser | {0,474<br>0,504 | 1,000 |
| Zinn | 0,0562 | 0,0637 |
| Blei[1]) | 0,0314 | 0,0402. |

Es ergibt sich sonach, dass die specifische Wärme einer Substanz keineswegs constant ist, sondern je nach ihrer Temperatur oder ihrer molekularen Beschaffenheit merklich verschieden sein kann.

## §. 52.

**Innere und äussere Arbeit fester und flüssiger Körper.** Die specifischen Wärmen der festen und flüssigen Körper, wie wir sie im vorigen §. näher besprochen haben, bedeuten jene Wärmemenge, welche der Gewichtseinheit eines Körpers zugeführt werden muss, um bei dem constanten äussern Drucke der Atmosphäre seine Temperatur um 1° C. zu erhöhen, also jene Wärmemenge, welche die Gesammtheit der Aenderungen, die innere sowohl als die äussere Arbeit bedingt. In ähnlicher Weise wie bei den Gasen können wir nun zunächst auch hier die äussere Arbeit von der gesammten innern, also von der durch die Erwärmung eintretenden Vermehrung der Energie trennen, indem wir nach der Gleichung

$$dQ - Apdv = AdU \;\ldots.\; 1)$$

mit Hülfe des bekannten Werthes von $A$, des Wärmewerthes der Arbeitseinheit, von der gesammten zur Erwärmung erforderlichen Wärmemenge die zur äussern Arbeit verwandte Wärme abziehen. Man erkennt dann leicht, dass bei den festen und flüssigen Körpern wegen der geringen Grösse des Ausdehnungscoefficienten, die äussere Arbeit unter den gewöhnlichen Verhältnissen, bei der Ausdehnung unter dem constanten Drucke der Atmosphäre, eine so geringe ist, dass die zu ihrer Leistung verwandte Wärme nur ein verschwindender Bruchtheil der specifischen Wärme ist. Um das nachzuweisen, genügt die Berechnung eines einzelnen Falles; wir wollen das Quecksilber dazu benutzen, dessen specifische Wärme sehr klein ist, während der Ausdehnungscoefficient einen ziemlich beträchtlichen Werth hat, bei welchem also das Verhältniss der äussern Arbeit zur Gesammtwärme ein ziemlich gün-

1) *Person*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXI.

stiges ist. Wie wir schon mehrfach sahen, erhalten wir aus der Gleichung 1) die Wärmemenge $Q$, welche eine endliche Aenderung des Körpers bewirkt, durch welche sein Volumen aus $v_1$ in $v$ und seine Energie aus $U_1$ in $U$ übergeht, durch Integration, welche bei der vorausgesetzten Constanz des Druckes $p$ die Gleichung liefert, man sehe §. 41,

$$Q - A p (v - v_1) = A (U - U_1).$$

Nehmen wir nun ein Cubikmeter Quecksilber von der Temperatur des schmelzenden Eises, und erwärmen das auf $1^0$, so ist $v_1 = 1$, $v = 1{,}00018$, somit $v - v_1 = 0{,}00018$. Der Druck auf die Flächeneinheit, das Quadratmeter, ist 10332 Kilogramm, da wir voraussetzen, das Quecksilber stehe unter dem Drucke einer Atmosphäre. Damit wird

$$p \,.\, (v - v_1) = 1{,}8597 \text{ Kilogrammeter},$$

deren Wärmewerth wir durch Multiplication mit $A = \frac{1}{430}$ erhalten gleich 0,0043. Da das specifische Gewicht des Quecksilbers gleich 13,595 ist, so wiegt das Kubikmeter 13595 Kilogramm, die zur Temperaturerhöhung desselben um $1^0$ nöthige Wärmemenge ist demnach, da die specifische Wärme des Quecksilbers 0,03332 ist,

$$Q = 13595 \,.\, 0{,}03332 = 452{,}9854,$$

somit wird

$$Q - A p (v - v_1) = 452{,}9811 = A (U - U_1),$$

ein Werth, der sich von $Q$ kaum messbar unterscheidet. Um aus diesem Werthe die zur Vermehrung der Energie von 1 Kilogramm Quecksilber nöthige Wärmemenge zu erhalten, haben wir die zuletzt gefundene Zahl durch das Gewicht von 1 Cubikmeter, also durch 13595 zu dividiren. Man erhält dann 0,033319, eine Zahl, welche so wenig von dem beobachteten Werthe der specifischen Wärme abweicht, dass der Unterschied ganz innerhalb der unvermeidlichen Versuchsfehler liegt.

Anders verhält es sich bei den festen und flüssigen Körpern mit der bei der Ausdehnung geleisteten innern Arbeit, wie sich das schon aus der Natur der festen und flüssigen Körper, bei denen die Molekularkräfte die Moleküle in bestimmten Abständen erhalten, ergibt. Jede Veränderung in der Lagerung der Moleküle muss deshalb mit einer Arbeitsleistung verbunden sein. Die Grösse dieser Arbeit lässt sich aus den Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie ableiten, indem wir, wie wir es bei den Gasen gethan haben, die specifische Wärme bei constantem Volumen einführen und zu bestimmen suchen. Gehen wir von der allgemeinen Gleichung zwischen der einem Körper zuzuführenden Wärmemenge und der von dieser geleisteten Arbeit

$$dQ = A (X\, dp + Y\, dv)$$

aus, und bezeichnen die specifische Wärme bei constant erhaltenem äussern Druck mit $c_p$, so erhalten wir für diese, da dann $dp = 0$ ist, die Gleichung

$$dQ = c_p\, dt = A \,.\, Y\, dv$$

und daraus zur Bestimmung von $Y$

$$Y = \frac{c_p}{A} \cdot \left(\frac{dt}{dv}\right)_p.$$

Das Zeichen $p$ rechts unten an dem Quotienten $\frac{dt}{dv}$ soll andeuten, dass die diesen Quotienten bildenden Aenderungen der Temperatur und des Volumens jene sind, welche bei constant erhaltenem äussern Drucke eintreten.

Bezeichnen wir die specifische Wärme bei constantem Volumen mit $c$, so erhalten wir für die der Gewichtseinheit eines Körpers bei constantem Volumen zur Temperaturerhöhung um $dt$ zuzuführende Wärmemenge die Gleichung, da dann $dv = 0$ ist,

$$c\,dt = A \,.\, X\,dp$$

und daraus

$$X = \frac{c}{A} \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right)_v,$$

wo auch hier wieder das Zeichen $v$ unten rechts an dem Quotienten $\frac{dt}{dp}$ andeuten soll, dass derselbe unter Voraussetzung constant gehaltenen Volumens gebildet werden soll.

Mit Hülfe der so bestimmten Werthe von $X$ und $Y$ können wir durch die Gleichungen $B$ und $C$ des §. 43

$$dQ = \frac{A}{\left(\frac{dT}{dp}\right)} \left\{XdT + Tdv\right\} \ldots . B)$$

$$dQ = \frac{A}{\left(\frac{dT}{dv}\right)} \left\{YdT - Tdp\right\} \ldots .. C)$$

Ausdrücke für $c$ und $c_p$ ableiten, welche die eine der beiden zu berechnen gestattet, wenn die andere gegeben ist.

Die Gleichung $B$) wird

$$dQ = \frac{A}{\left(\frac{dT}{dp}\right)} \left\{\frac{c}{A} \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right)_v \cdot dT + Tdv\right\}.$$

Da $T$ die Temperatur von dem absoluten Nullpunkt gerechnet, also gleich $273 + t$ ist, so ist $dT = dt$ und $\frac{dT}{dp} = \frac{dt}{dp}$, somit wird

$$dQ = c\,dt + \frac{A \,.\, T}{\left(\frac{dt}{dp}\right)_v} \cdot dv$$

oder da

$$\frac{1}{\left(\frac{dt}{dp}\right)_v} = \left(\frac{dp}{dt}\right)_v,$$

$$dQ = c\,dt + A \,.\, T \left(\frac{dp}{dt}\right)_v \cdot dv \ldots 1).$$

Durch Einsetzen des Werthes von $Y$ in $C$) erhalten wir in derselben Weise

$$dQ = c_p\, dt - AT\left(\frac{dv}{dt}\right)_p dp \ldots\ldots 2).$$

Die Gleichungen 1) und 2) gelten ganz allgemein, vorausgesetzt nur, dass alle Veränderungen in umkehrbarer Weise erfolgen, das heisst, dass innerer und äusserer Druck bei allen Veränderungen stets einander gleich sind. Wir können deshalb aus Gleichuug 1) auch jene Wärmemenge berechnen, welche dem Körper bei constantem äussern Drucke zugeführt werden muss, um seine Temperatur um $dt$ zu erhöhen. Es wird dann

$$c_p\, dt = c\, dt + AT\left(\frac{dp}{dt}\right)_v \cdot dv$$

und daraus

$$c_p - c = A \,.\, T \left(\frac{dp}{dt}\right)_v \cdot \left(\frac{dv}{dt}\right)_p \ldots\ldots 3),$$

worin der letzte Quotient unter Voraussetzung eines constanten $p$ gebildet werden muss, da die vorausgehende Gleichung ausdrücklich unter dieser Voraussetzung aus 1) abgeleitet ist.

Dieselbe Gleichung 3) hätten wir aus 2) erhalten, wenn wir aus dieser $cdt$ berechnet hätten.

Für diejenigen Körper, deren specifische Wärme bei constantem Drucke bekannt ist, bedarf es demnach nur der Kenntniss der beiden Quotienten $\frac{dp}{dt}$ und $\frac{dv}{dt}$, deren ersterer die Zunahme des innern Druckes bedeutet, wenn die Temperatur bei constantem Volumen um $1^0$ erhöht wird, während der zweite die Volumvergrösserung ist, wenn die Erwärmung des Körpers bei constantem Drucke geschieht. Würde bei den festen und flüssigen Körpern ebenso wie bei den Gasen die Beziehung zwischen den drei Grössen $t, v, p$ bekannt sein, so dass wir

$$t = f(v, p)$$

oder

$$p = f(v, t)$$

kennten, so würde man unmittelbar jene Quotienten bilden können, da man dann wie §. 41 hätte

$$dt = \left(\frac{dt}{dv}\right)_p dv + \left(\frac{dt}{dp}\right)_v dp \ldots\ldots 4)$$

und

$$dp = \left(\frac{dp}{dt}\right)_v dt + \left(\frac{dp}{dv}\right)_t dv \ldots\ldots 5).$$

Da wir nun diese Functionen nicht kennen, so müssen wir auf indirektem Wege zum Ziele gelangen; wir wissen zunächst, dass, wenn wir einen Körper bei constantem Drucke $p$ erwärmen, dass er sich dann ausdehnt. Nennen wir den cubischen Ausdehnungscoefficienten des Körpers von $0^0$ bis $t^0$ $\alpha$, bezeichnen das Volumen der Gewichtseinheit bei $0^0$ mit $v_0$, bei $t^0$ mit $v$, so ist

$$v = v_0 (1 + \alpha t).$$

Erwärmen wir den Körper jetzt um die unendlich kleine Temperatur $dt$, so geht $v$ in $v + dv$ über, $t$ in $t + dt$, und, da wir wissen, dass der Ausdehnungscoefficient im allgemeinen sich mit der Temperatur ändert, $\alpha$ in $\alpha + d\alpha$. Damit wird

$$v + dv = v_0 \left(1 + (\alpha + d\alpha)(t + dt)\right),$$

somit, da wir $d\alpha \,.\, dt$ vernachlässigen dürfen,

$$dv = v_0 \left(\alpha + t\,\frac{d\alpha}{dt}\right) dt$$

und weiter

$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_p = v_0 \left(\alpha + t\,\frac{d\alpha}{dt}\right),$$

wodurch der eine der beiden in Gleichung 3) vorkommenden Quotienten bestimmt ist.

Setzen wir nun in Gleichung 4) $dp = 0$, so erhalten wir für die Temperaturerhöhung $dt$, welche bei constantem Drucke der Volumvergrösserung $dv$ entspricht,

$$dt = \left(\frac{dt}{dv}\right)_p \cdot dv.$$

Da die Gleichung 5) ganz allgemein gilt, so gilt sie auch für den Fall, dass der Druck $p$ constant, also $dp = 0$ ist, sie wird dann

$$0 = \left(\frac{dp}{dt}\right)_v \cdot dt + \left(\frac{dp}{dv}\right)_t \cdot dv$$

und das hierin als Factor vorkommende $dt$ ist die soeben bestimmte Temperaturzunahme, welche der bei constantem Drucke $p$ stattfindenden Volumzunahme $dv$ entspricht. Setzen wir den Werth von $dt$ in die letzte Gleichung ein, so wird

$$0 = \left(\frac{dp}{dt}\right)_v \cdot \left(\frac{dt}{dv}\right)_p \cdot dv + \left(\frac{dp}{dv}\right)_t \cdot dv$$

oder

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_t = -\left(\frac{dp}{dt}\right)_v \cdot \left(\frac{dt}{dv}\right)_p$$

und daraus

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = -\frac{\left(\frac{dp}{dv}\right)_t}{\left(\frac{dt}{dv}\right)_p}$$

und schliesslich, da

$$\frac{1}{\left(\frac{dt}{dv}\right)_p} = \left(\frac{dv}{dt}\right)_p,$$

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = -\left(\frac{dp}{dv}\right)_t \cdot \left(\frac{dv}{dt}\right)_p.$$

Zur Bestimmung des zweiten Quotienten in Gleichung 3) haben wir demnach nur noch die Volumänderung $dv$ zu bestimmen, welche bei constant gehaltener Temperatur einer Aenderung des innern oder des ihm gleichen äussern

Druckes um $dp$ entspricht. Diese kennen wir für alle die Körper, deren cubische Compressionscoefficienten uns bekannt sind. Da bei zunehmendem äussern Drucke die Volumverminderung der Druckzunahme proportional ist, so wird, wenn wir den cubischen Compressionscoefficienten mit $\beta$ bezeichnen,

$$- dv = \beta \,.\, v \,.\, dp = \beta \,.\, v_0 \, (1 + \alpha t) \, dp$$

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_t = - \frac{1}{\beta \,.\, v_0 \, (1 + \alpha t)}$$

und weiter, indem wir diesen Werth einsetzen,

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{\alpha + t \frac{d\alpha}{dt}}{\beta \, (1 + \alpha t)}$$

und setzen wir diese Werthe der beiden Quotienten in Gleichung 3) ein,

$$c_p - c = A \,.\, T \,.\, \left(\alpha + t \frac{d\alpha}{dt}\right) v_0 \frac{\alpha + t \frac{d\alpha}{dt}}{\beta \, (1 + \alpha t)} \cdots\cdots 6).$$

Die Ausdehnungscoefficienten einer grossen Zahl von Flüssigkeiten nach Kopp haben wir in §. 9 dieses Bandes, die Compressionscoefficienten mehrerer Flüssigkeiten nach Grassi in §. 63 des ersten Bandes mitgetheilt, wo in Betreff der letztern indess zu bemerken ist, dass dort der Druck der Atmosphäre als Druckeinheit zu Grunde liegt. Da nun in Gleichung 3) oder 6) dem Werthe von $A$ das Kilogramm und Meter als Einheiten zum Grunde liegen, so haben wir die Grassi'schen Compressionscoefficienten durch den Druck, welchen die Atmosphäre auf ein Quadratmeter ausübt, also durch 10334 zu dividiren, um das $\beta$ unserer Gleichungen zu erhalten. Für diejenigen Flüssigkeiten, für welche ausser $\alpha$ und $\beta$ noch $c_p$ nach den Versuchen Regnault's bekannt ist, können wir demnach $c$ berechnen.

Um einen klarern Einblick in den Gang der Rechnung zu erhalten, wollen wir die specifische Wärme des Quecksilbers bei constantem Volumen bei der Temperatur 0° berechnen.

Für das Quecksilber ist nach Regnault

$$c_p = 0{,}03332,$$

ferner nach Recknagel (§. 12)

$$\alpha = 0{,}00018018 + 0{,}0000000094 \; T + 0{,}0000000005 \; T^2$$

und nach Grassi (p. 221 des ersten Bandes)

$$\beta = 0{,}00000295 \frac{1}{10334};$$

ferner ist $A = \frac{1}{430}$ und da wir $t = 0$ setzen, $T = 273$.

Für $t = 0^0$ wird

$$\left(\frac{dp}{d}\right)_v = \frac{\alpha}{\beta},$$

worin $\alpha = 0{,}00018018$ zu setzen ist. Damit wird zunächst

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = 61{,}08 \,.\, 10334$$

oder, wenn man das Volumen einer gegebenen Quecksilbermenge bei der Erwärmung von $0^0$ auf $1^0$ constant erhalten wollte, müsste man den Druck auf 61,08 Atmosphären erhöhen, resp. eine in einem unausdehnsamen Gefässe eingeschlossene Quecksilbermenge würde bei der Temperaturerhöhung um $1^0$ C. auf die Wände einen solchen Druck ausüben.

Da dem Werthe von $A$ das Kilogramm und das Meter zu Grunde liegen, müssen wir als Volumeinheit das Cubikmeter setzen. Da nun $v_0$ das Volumen der Gewichtseinheit bedeutet, also das Volumen von 1 Kilogramm Quecksilber, so ist

$$v_0 = \frac{0{,}001}{13{,}595},$$

da 1 Liter Quecksilber 13,595 Kilogramm wiegt.

Nach diesen Bestimmungen wird

$$c_p - c = \frac{273}{430} \cdot \frac{0{,}001}{13{,}595} \cdot 0{,}00018018 \cdot 61{,}08 \cdot 10334 = 0{,}005300$$

und

$$c = c_p - 0{,}005300 = 0{,}02802$$

$$\frac{c_p}{c} = 1{,}190.$$

Noch für eine Anzahl anderer Flüssigkeiten sind die verschiedenen zur Berechnung von $c$ erforderlichen Grössen bekannt; folgende kleine Tabelle enthält die für Wasser, Aethyläther und Aethylalkohol von Zeuner berechneten Werthe[1]).

| Flüssigkeit | Temperatur | Specifische Wärme bei const. Druck $c_p$ | Specifische Wärme bei const. Volum $c$ | $\frac{c_p}{c}$ |
|---|---|---|---|---|
| Wasser . . . . | $0^0$ C. | 1,0000 | 0,9995 | 1,0005 |
| „ | $25^0$ | 1,0016 | 0,9913 | 1,0104 |
| „ | $50^0$ | 1,0042 | 0,9693 | 1,0360 |
| Aethyläther . . | $0^0$ | 0,5290 | 0,3583 | 1,476 |
| „ | $14^0$ | 0,5373 | 0,3722 | 1,443 |
| Aethylalkokol . | $7^0{,}3$ | 0,5643 | 0,4456 | 1,266 |
| „ | $13^0{,}1$ | 0,5781 | 0,4646 | 1,244 |

Der Berechnung der specifischen Wärme bei constantem Volumen für feste Körper steht die Schwierigkeit in der Bestimmung des cubischen Compressionscoefficienten entgegen, der sich nach §. 53 des ersten Bandes aus

1) *Zeuner*, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie. p. 550. Die Entwickelung der Gleichungen in der obigen Form ist wesentlich die von *Clausius* gegebene Poggend. Ann. Bd. CXXV. Abhandlungen etc. Abhdlg. IX. Man sehe auch *Zeuner* a. a. O. p. 540 ff.

dem Elasticitätscoefficienten resp. dem linearen Compressionscoefficienten nur ableiten lässt, wenn das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation beim Zuge bekannt ist. Mit einiger Sicherheit lässt sich der cubische Compressionscoefficient nur angeben für Kupfer und Messing nach den Versuchen von Regnault (p. 184 des ersten Bandes) und für harten Stahl, für welchen Kirchhoff das Verhältniss der Quercontraction zur Längenausdehnung gleich 0,294 bestimmt hat. Für diese drei Metalle ist

$\beta = 0{,}00012675$ für Kupfer
$\beta = 0{,}0001106$ „ Messing
$\beta = 0{,}0000632$ „ Stahl.

Als Temperatur, für welche diese Zahlen gelten, werden wir etwa 20° setzen können. Die Zahlen gelten für 1 Quadratmillimeter als Flächeneinheit, für 1 Quadratmeter sind sie demnach noch durch 1000000 zu dividiren. Die Ausdehnungscoefficienten für diese Temperatur sind nach Fizeau

$\alpha + t\,\frac{d\alpha}{dt} = 0{,}00004911$ für Kupfer
$0{,}00005460$ „ Messing
$0{,}00003729$ „ Stahl.

Die Werthe von $v_0$ sind, da die Volumeinheit das Cubikmeter ist, für

| Kupfer | Messing | Stahl |
| --- | --- | --- |
| $\frac{0{,}001}{8{,}878}$ | $\frac{0{,}001}{8{,}393}$ | $\frac{0{,}001}{7{,}816}$ . |

Setzen wir diese Werthe in die Gleichung 6) ein, so erhalten wir mit den von Bède, Byström und Regnault gegebenen Werthen von $c_p$, da $T$ für die Temperatur 20° gleich 293 ist,

Kupfer $c_p = 0{,}0919 \quad c_p - c = 0{,}00135 \quad c = 0{,}0905 \quad \frac{c_p}{c} = 1{,}0150$

Messing $c_p = 0{,}0940 \quad c_p - c = 0{,}00200 \quad c = 0{,}0920 \quad \frac{c_p}{c} = 1{,}0219$

Stahl $c_p = 0{,}1181 \quad c_p - c = 0{,}00192 \quad c = 0{,}1162 \quad \frac{c_p}{c} = 1{,}0165.$

Für diese Metalle und einige andere hat Edlund das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen nach einem im Princip derjenigen, welche Clement und Desormes für die Gase anwandten, gleichen Methode zu bestimmen versucht; er beobachtete die Erwärmung von Drähten, wenn sie sich aus einem Zustande der Spannung bei Gleichheit des innern und äussern Druckes zusammenzogen [1]). Da nämlich die festen und flüssigen Körper sich unter Leistung innerer Arbeit, somit unter Wärmeverbrauch ausdehnen, so folgt, dass sie bei einer Compression oder auch beim Zusammenziehen, nachdem man sie durch ein Gewicht gespannt hat, sich erwärmen müssen. Edlund hing Drähte der verschiedenen Metalle an ihrem einen Ende vertical auf und be-

1) *Edlund*, Poggend. Ann. Bd. CXIV u. CXXVI.

tigte sie mit ihrem untern Ende nahe an der Axe eines horizontalen einnigen Hebels. Auf diesem Hebel konnten von der Axe bis zu seinem Ende wichte verschoben werden. Befanden sich die Gewichte gerade über der e, so war der Draht nicht gespannt, und man konnte die Länge des ahtes zwischen zwei Marken mit dem Kathetometer messen. Wurden die wichte dann an das Ende des Hebels versetzt, so wurde der Draht ausgehnt, und man konnte die Verlängerung des Drahtes messen. Wenn dann Gewichte sehr rasch von dem Ende des Hebels gegen die Axe hin verhoben wurden, so zog sich der Draht wieder zusammen und zwar so, dass jedem Momente die elastische Kraft des Drahtes dem äussern Drucke gleich r, da die Zusammenziehung des Drahtes in jedem Momente nur nach Maasse der durch das Verschieben der Gewichte eintretenden Verkleinerung des ges eintrat. In Folge der Zusammenziehung erwärmte sich der Draht, und Aenderung der Temperatur wurde durch ein Thermoelement, welches an er Stelle des Drahtes anlag, gemessen. Aus der beobachteten Verkürzung echnete Edlund die Volumänderung des Drahtes unter der Wertheim'schen nahme, dass die Quercontraction $^1/_3$ der Längendilatation sei, und erhielt die einer bestimmten Volumänderung entsprechende Temperaturänderung. raus liess sich dann die Temperaturänderung berechnen, welche jener lumänderung der Drähte entspricht, welche bei der Erwärmung der Drähte $1^0$ C. stattfindet. Um diese Temperaturänderung mehr als $1^0$ würde sich n die Gewichtseinheit des betreffenden Metalls erwärmen, wenn man ihr die ch die specifische Wärme bei constantem Drucke gegebene Wärmemenge ührt. Oder nennen wir diese Temperaturänderung $\tau$, so ist

$$c_p = c\,(1 + \tau).$$

Denn denken wir der Gewichtseinheit des Körpers zunächst die Wärmenge $c_p$ bei constantem Drucke zugeführt, so steigt die Temperatur um $1^0$, primiren wir jetzt den Körper wieder auf das frühere Volumen, so steigt Temperatur auf $1 + \tau$, und dieselbe Temperatur würde er durch die rmemenge $c_p$ erreicht haben, wenn die Ausdehnung verhindert worden re. Die von Edlund in dieser Weise gefundenen Werthe, zusammengestellt den soeben berechneten, sind folgende:

| | | | berechnet |
|---|---|---|---|
| Stahl | $\frac{c_p}{c}$ = | 1,0095 | 1,0165 |
| Kupfer | „ | 1,0167 | 1,0150 |
| Messing | „ | 1,0171 | 1,0219 |
| Silber | „ | 1,0203 | — |
| Platin | „ | 1,0067 | — |
| Gold | „ | 1,0099 | — |

Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist so gross, man sie bei der Unsicherheit der der Rechnung zu Grunde gelegten Daten l der Schwierigkeit der Beobachtung nur erwarten kann.

In einer etwas andern Weise hat Joule[1]) die Resultate der Theorie geprüft, indem er bei Wasser die Temperaturerhöhung durch Compression beobachtete. Dieselbe lässt sich, wie zuerst Thomson[2]) gezeigt hat, direkt aus der Gleichung 2) p. 444 berechnen; denn setzen wir in dieser Gleichung $dQ = 0$, so erhalten wir die der Druckänderung $dp$ entsprechende Temperaturänderung, ohne dass Wärme zugeführt oder fortgenommen wird. Es ist dann

$$c_p\, dt = A T \left(\frac{dv}{dt}\right)_p \cdot dp$$

$$\frac{dt}{dp} = \frac{AT}{c_p}\left(\frac{dv}{dt}\right)_p = \frac{AT}{c_p}\left(\alpha + t\,\frac{d\alpha}{dt}\right) v_0.$$

Diese Gleichung gibt uns die der Druckzunahme von 1 Kilogramm entsprechende Temperaturerhöhung; für die einer Druckzunahme von einer Atmosphäre entsprechende Temperaturerhöhung müssen wir dieselbe mit 10334 multipliciren.

Folgende Tabelle enthält die von Joule beobachteten und die nach obiger Gleichung, mit Zugrundelegung der Kopp'schen Zahlen für die Ausdehnung des Wassers, berechneten Werthe der Temperaturerhöhungen bei der Compression des Wassers. Die berechneten Werthe sind nach der Berechnung Zeuner's angegeben. (Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie p. 557.) In welcher Weise Joule seine Versuche angestellt hat, darüber hat er keine nähern Angaben gemacht.

| Anfangstemperatur des Wassers | Druckzunahme in Atmosphären | Temperaturerhöhung | |
|---|---|---|---|
| | | beobachtet | berechnet |
| 1⁰,2 C. | 24,34 | — 0⁰,0083 C. | — 0⁰,0069 C. |
| 5⁰ „ | 24,34 | + 0⁰,0044 „ | + 0⁰,0025 „ |
| 11⁰,69 „ | 24,34 | + 0⁰,0205 „ | + 0⁰,0193 „ |
| 18⁰,38 „ | 24,34 | + 0⁰,0314 „ | + 0⁰,0363 „ |
| 30⁰ „ | 24,34 | + 0⁰,0544 „ | + 0⁰,0547 „ |
| 31⁰,37 „ | 14,64 | + 0⁰,0394 „ | + 0⁰,0344 „ |
| 40⁰,4 „ | 14,64 | + 0⁰,0450 „ | + 0⁰,0434 „ |

Wie man sieht, stimmen die beobachteten Zahlen mit den berechneten Zahlen sehr gut überein. Eine auffallende Bestätigung der Theorie ist die Beobachtung bei 1⁰,2; da nämlich unterhalb 4⁰ der Ausdehnungscoefficient des Wassers negativ ist, so liefert die Theorie auch für $\frac{dt}{dp}$ einen negativen Werth, und die Beobachtung von Joule weist in der That bei dieser Tem-

1) *Joule*, Philosophical Magazin. IV. Series. vol. XVII.
2) *Thomson*, Dynam. theory of heat §. 49. Philosoph. Transact. of London R. S. for 1851. Philos. Magazin. IV. Series. vol. XV.

peratur eine Abkühlung nach. Es ergibt sich somit schon aus diesem Falle, dass bei den festen und flüssigen Körpern keineswegs immer die Leistung innerer Arbeit mit einer Ausdehnung, also mit einer Entfernung der Moleküle von einander verbunden ist, dass vielmehr auch bei einer Annäherung derselben Arbeit geleistet werden kann.

Es fragt sich nun, welche Bedeutung bei den festen und flüssigen Körpern die specifische Wärme bei constantem Volumen hat, ob sie wie bei den Gasen die wahre Wärmecapacität ist oder nicht, das heisst, ob die der specifischen Wärme bei constantem Volumen gleiche Wärmemenge der Gewichtseinheit eines Körpers zugeführt, in derselben als Vermehrung der Wärme, als Vergrösserung der lebendigen Kraft der Molekularbewegung vorhanden ist, oder nicht. Wie man sieht, kommt diese Frage darauf hinaus, ob bei constantem Volumen bei Wärmezufuhr innere Arbeit geleistet wird, oder ob bei den festen und flüssigen Körpern nur durch die der Ausdehnung entsprechende Vergrösserung des Abstandes der Moleküle innere Arbeit geleistet wird. Ist das Letztere der Fall, so ist die gesammte bei constantem Volumen einem Körper zugeführte Wärme wirklich als solche in dem Körper vorhanden, die specifische Wärme bei constantem Volumen ist somit die wahre Wärmecapacität. Ist das Erstere der Fall, so ist nur ein Theil dieser Wärme wirklich als Wärme, das heisst als vergrösserte lebendige Kraft der Molekularbewegung in den Körpern vorhanden, und um die wahre Wärmecapacität zu erhalten, müsste von der specifischen Wärme bei constantem Volumen der Betrag jener Wärme abgezogen werden, welcher zu innerer Arbeit verwandt ist.

Dass auch abgesehen von der Ausdehnung bei den festen und flüssigen Körpern innere Arbeit geleistet wird, das lässt sich leicht erkennen, wir brauchen zu dem Ende nur an die ganz allgemeine Erfahrung zu erinnern, dass jede Wärmezufuhr eine Lockerung des molekularen Zusammenhanges bewirkt, welche an einzelnen Stellen besonders charakteristisch hervortritt, nämlich in der Nähe der Schmelzpunkte der festen Körper, und bei den flüssigen in der Nähe der Temperatur, bei welcher sie unter dem gerade vorhandenen Drucke sieden. Wir werden auf diese Erscheinungen in dem nächsten Kapitel ausführlich eingehen, indess sei hier schon erwähnt, dass bei manchen Körpern die Annäherung an den Schmelzpunkt durch ein allmähliges Erweichen sich kundgibt, ohne dass das Erweichen von einer stärkern Ausdehnung begleitet ist, dass bei andern der Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand ohne eine merkliche Aenderung des Volumens eintritt. Kurz, eine Reihe von Erfahrungen weisen darauf hin, dass bei den festen und flüssigen Körpern keineswegs nur zur Volumänderung innere Arbeit geleistet wird, dass vielmehr auch bei constantem Volumen ein nicht unbeträchtlicher Theil der zugeführten Wärme zu innerer Arbeit verwandt werden kann.

Damit ist dann auch die specifische Wärme bei constantem Volumen noch keineswegs die wahre Wärmecapacität, in der dieser Bezeichnung von Clausius gegebenen Deutung, wie sie es bei den vollkommnen Gasen, bei denen keine

innere Arbeit geleistet wird, ist. Darauf weist auch nach Clausius die Thatsache hin, dass die specifische Wärme eines und desselben Körpers in seinen verschiedenen Aggregatzuständen und bei den verschiedenen Temperaturen verschieden, und zwar im flüssigen Zustande stets grösser ist als im festen. Clausius [1]) gelangt nämlich unter Zugrundelegung einer sehr wahrscheinlichen Annahme über die zur Zustandsänderung eines Körpers in den verschiedenen Temperaturen nöthige Arbeit zu dem Resultate, dass die wahre Wärmecapacität eines Körpers durchaus constant sei, einerlei in welchem Aggregatzustande sich der Körper befindet, oder welche Temperatur er besitze. Die Annahme von Clausius ist die, dass die zu gleichen Zustandsänderungen eines Körpers in verschiedenen Temperaturen zu leistende mechanische Arbeit, wenn wir wie immer voraussetzen, dass die Veränderungen auf umkehrbarem Wege erfolgen, der absoluten Temperatur proportional sei.

Der Zustand eines Körpers ist bedingt durch die Anordnung seiner Moleküle, und jede Aenderung des Körperzustandes bedingt eine Aenderung in eben jener Anordnung; wird eine solche Aenderung durch Wärmezufuhr bedingt, so leistet die Wärme bei Aenderung dieses Zustandes innere und äussere Arbeit. Denn die Wirkung der Wärme geht immer dahin, den unter den Molekülen stattfindenden Zusammenhang zu vermindern, und wenn dieser gelöst ist, die mittlere Entfernung der Moleküle zu vergrössern. Um nun die so entstehende Zustandsänderung ausdrücken zu können, führt Clausius eine neue Grösse, die Disgregation ein, indem er den Grad der Zertheilung eines Körpers als seine Disgregation bezeichnet. Die Wirkung der Wärme geht dann dahin, die lebendige Kraft der Molekularbewegung zu vergrössern und die Disgregation zu vermehren; diese Vermehrung tritt ein, indem der Körper sich ausdehnt, indem er schmilzt oder verdampft. Nach Einführung dieser Grösse können wir die Annahme von Clausius kurz dahin aussprechen, dass einer gleichen Zunahme der Disgregation in verschiedenen Temperaturen eine Arbeit entspricht, welche der absoluten Temperatur, bei welcher die Vermehrung der Disgregation stattfindet, proportional sei.

Denken wir uns nun der Gewichtseinheit eines Körpers die Wärmemenge $dQ$ zugeführt, so können wir in der schon früher angewandten Bezeichnungsweise schreiben

$$dQ = A\,(dW + dJ + dL).$$

Hierin bedeutet dann $A\,dW$ die Vermehrung der Wärme im Innern des Körpers; bezeichnen wir dieselbe mit $dH$, so wird

$$dQ = dH + A\,(dJ + dL).$$

Das zweite Glied auf der rechten Seite ist die der Zustandsänderung des Körpers entsprechende Arbeit, somit die zur Vermehrung der Disgregation des Körpers nothwendige Arbeit. Nennen wir demnach die Vermehrung der

1) *Clausius*, Poggend. Ann. Bd. CXVI. Abhandlungen etc. Abhdlg. VI.

)isgregation $dZ$, die absolute Temperatur, die wir für den ganzen Körper ls überall dieselbe voraussetzen, bei welcher sie stattfand $T$, so ist der mathe- )atische Ausdruck der Clausius'schen Annahme

$$(dJ + dL) = K \, . \, T \, . \, dZ,$$

rorin $K$ eine Constante bedeutet, mit der die absolute Temperatur multiplicirt rerden muss, um die der Einheit der Disgregation entsprechende Arbeit zu rhalten.

Dass diese Annahme in dem einzigen Falle, in welchem wir die Dis- regationsarbeit bestimmen können, in der That richtig ist, bei den voll- ommnen Gasen, das lässt sich leicht zeigen. Bei den Gasen tritt eine Ver- iehrung der Disgregation nur ein durch eine Vergrösserung des Volumens, leiche Vermehrung der Disgregation ist also dort gleiche Vergrösserung des 'olumens; da bei den Gasen innere Arbeit nicht geleistet wird, ist die einzige )isgregationsarbeit die äussere Arbeit, dass diese aber unter Voraussetzung leichen äussern und innern Druckes der absoluten Temperatur proportional t, folgt aus dem vereinigten Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac.

Denken wir die Gewichtseinheit Gas und habe dieselbe bei der Tem- eratur $T$ das Volumen $v$; bezeichnet nun $p$ den Druck, unter welchem das as stehen muss, damit es gerade das Volumen $v$ ausfüllt, so ist bei einer olumvermehrung $dv$ die zu leistende Arbeit $p \, . \, dv$, und da bei den Gasen iese äussere Arbeit die einzige Disgregationsarbeit ist, so ist

$$p \, dv = K \, T \, dZ.$$

Druck, Volumen und Temperatur stehen nun bei den Gasen in solcher eziehung, dass

$$pv = p_0 \, v_0 \cdot \frac{1}{\alpha} (a + t) = R \, T$$

t, somit ist der bei der Temperatur $T$ erforderliche Druck, damit die Ge- ichtseinheit Gas das Volumen $v$ einnimmt,

$$p = R \, . \, T \, . \, \frac{1}{v} \cdot$$

Damit wird

$$p \, dv = R \, T \frac{dv}{v} = K \, T \, dZ$$

d die rechte Seite wird der linken identisch gleich, wenn wir setzen

$$K \, dZ = R \frac{dv}{v} \cdot$$

Der Quotient $\frac{dv}{v}$ liefert die Ausdehnung der Volumeinheit, und für gleiche ›rthe derselben ist hiernach die Arbeit in der That der absoluten Temperatur 'portional, so dass also in diesem Falle die Clausius'sche Annahme einfach Ausdruck eines bekannten Satzes ist.

Nehmen wir die Gültigkeit der Annahme allgemein an, so können wir ı Wärmewerth der Disgregationsarbeit allgemein schreiben

$$A\,(dJ + dL) = A\,.\,K\,.\,T\,dZ$$

oder, indem wir die Einheit der Disgregation so feststellen, dass $A\,K = 1$,

$$A\,(dJ + dL) = T\,dZ$$

und damit erhalten wir für die Wärmemenge, welche wir dem Körper bei der Disgregationsänderung $dZ$ zuführen müssen,

$$dQ = dH + T\,dZ$$

oder

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dH}{T} + d\,Z.$$

Die einer endlichen Zustandsänderung entsprechende Gleichung erhalten wir dann durch Integration

$$\int\frac{dQ}{T} = \int\frac{dH}{T} + \int dZ.$$

Denken wir uns jetzt, dass der betrachtete Körper einen vollständigen Kreisprocess durchmache, so dass er am Ende wieder genau in demselben Zustande ist wie zu Anfang, so ist auch seine Disgregation wieder dieselbe. Die Summe aller Disgregationsänderungen muss demnach für einen solchen Process einfach sich aufheben, oder

$$\int dZ = 0.$$

Für den Fall eines vollkommnen Gases ergibt sich das auch unmittelbar aus dem Werthe von $dZ$, wonach

$$\int d\,Z = \int\frac{R}{K}\cdot\frac{dv}{v},$$

in welcher Gleichung der Ausdruck auf der rechten Seite für einen vollständigen Kreisprocess gleich Null ist, weil bei einem solchen das Endvolumen gleich dem Anfangsvolumen ist.

Für einen vollständigen Kreisprocess ist somit

$$\int\frac{dQ}{T} = \int\frac{dH}{T}.$$

Nach dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie ist nun für einen solchen Process

$$\int\frac{dQ}{T} = 0,$$

somit ist auch für einen solchen Process

$$\int\frac{dH}{T} = 0$$

und diese Gleichung ist nur möglich, wenn $H$ allein von $T$, das heisst also, wenn die in dem Körper wirklich vorhandene Wärmemenge nur von der Temperatur des Körpers und nicht von der Anordnung seiner Bestandtheile abhängig ist. Dass in der That, wenn $H$ nur von $T$ abhängt, diese Summe gleich Null ist, folgt daraus, dass in dem Falle der unter dem Summenzeichen

stehende Ausdruck die Differenz zweier auf einander folgender Werthe irgend einer Function von $T$ ist; die Summe aller dieser Differenzen, wenn $T$ von einem Werthe bis zu einem andern sich stetig ändert, ist dann aber gleich der Differenz der Werthe, welche die Function annimmt, wenn das eine Mal der erste, das andre Mal der letzte Werth von $T$ in dieselbe eingesetzt wird. Da nun bei einem vollständigen Kreisprocess die Anfangstemperatur gleich der Endtemperatur ist, so sind für einen solchen die beiden Werthe der Function gleich, ihre Differenz somit gleich Null.

Dass aber aus jener Gleichung mit Nothwendigkeit folgt, dass $H$ nur von der Temperatur des Körpers abhängig ist, beweist Clausius folgendermassen. Die in dem Körper vorhandene Wärmemenge ist jedenfalls von dessen augenblicklichem Zustande abhängig, und letzterer sei von der Temperatur und irgend einer andern von der Temperatur unabhängig zu denkenden Grösse, die wir also unabhängig von der Temperatur willkührlich ändern können, etwa der Dichtigkeit des Körpers, bestimmt. In dem Falle können wir setzen

$$H = f(T, X),$$

wenn wir mit $X$ die zweite Grösse bezeichnen. Daraus folgt dann in schon mehrfach angewandter Bezeichnungsweise

$$dH = \left(\frac{df}{dT}\right) dT + \left(\frac{df}{dX}\right) dX = M\, dT + N\, dX \;\ldots.\; a)$$

und daraus folgt, wie wir §. 41 schon sahen,

$$\frac{dM}{dX} = \frac{dN}{dT} \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\; b).$$

Daraus, dass $\int \frac{dH}{T} = 0$ ist, wenn die Anfangs- und Endwerthe von $T$ und $X$ wieder dieselben sind, folgt nun aber weiter, dass der unter dem Summenzeichen stehende Ausdruck die Differenz zweier auf einander folgender Werthe einer Function von $T$ und $X$ ist, also, wenn wir diese Function mit $\varphi$ bezeichnen,

$$\frac{dH}{T} = \left(\frac{d\varphi}{dT}\right) dT + \left(\frac{d\varphi}{dX}\right) dX = M_1\, dT + N_1\, dX \;\ldots\; c)$$

und daraus wie eben

$$\frac{dM_1}{dX} = \frac{dN_1}{dT} \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\; d).$$

Nun ist aber nach Gleichung $a)$

$$M_1 = \frac{M}{T},\; N_1 = \frac{N}{T},$$

somit

$$\frac{d\left(\frac{M}{T}\right)}{dX} = \frac{d\left(\frac{N}{T}\right)}{dT}.$$

Der Ausdruck auf der linken Seite bedeutet die Zunahme des Quotienten $\frac{M}{T}$, wenn $X$ um $dX$ wächst, dividirt durch die Zunahme von $X$; da nun $T$

von $X$ ganz unabhängig ist, so wächst in dem Quotienten dann nur der Zähler um $dM$, so dass

$$\frac{d\left(\frac{M}{T}\right)}{dX} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dM}{dX}.$$

Die rechte Seite ist die Zunahme des Quotienten $\frac{N}{T}$, wenn $T$ um $dT$ wächst, dividirt durch $dT$, somit

$$\frac{d\left(\frac{N}{T}\right)}{dT} = \frac{1}{dT}\left(\frac{N + dN}{T + dT} - \frac{N}{T}\right) = \frac{1}{dT}\left(\left(\frac{N}{T} + \frac{dN}{T}\right)\left(1 - \frac{dT}{T}\right) - \frac{N}{T}\right)$$

wie wir schreiben können, da $dT$ einen unendlich kleinen Werth hat. Führen wir die angedeutete Multiplication aus, und beachten, dass $dT \cdot dN$ selbst gegen $dT$ unendlich klein ist, also vernachlässigt werden kann, so wird

$$\frac{d\left(\frac{N}{T}\right)}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dN}{dT} - \frac{N}{T^2}$$

und nach Gleichung $d$)

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{dM}{dX} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dN}{dT} - \frac{N}{T^2}$$

und hieraus folgt nach Gleichung $b$)

$$N = 0.$$

Nun ist aber $N$ die Zunahme der Function $f(T, X)$, wenn $X$ um $dX$ wächst, dividirt durch $dX$. Ist aber diese Zunahme gleich 0, so heisst das, die Function ändert sich nicht, wenn sich $X$ ändert, oder sie ist von $X$ unabhängig, hängt nur von $T$ ab. Da nun $X$ jede beliebige von der Temperatur $T$ unabhängige Grösse sein kann, so folgt, dass $H$ nur von $T$ oder dass die in dem Körper als solche vorhandene Wärmemenge nur von der Temperatur abhängig ist. Daraus folgt aber weiter, dass für gleiche Temperaturänderungen auch der Wärmeinhalt um gleiche Grössen wächst, somit dass die wahre Wärmecapacität constant ist.

Die Verschiedenheit der specifischen Wärme eines Körpers im festen oder flüssigen Zustande würde danach, wie erwähnt, nur von der Verschiedenheit der innern Arbeit herrühren, die zu eliminiren nur dadurch möglich sein würde, dass man die Körper in einem Zustande untersucht, in welchem keine innere Arbeit geleistet wird; dieser Zustand würde, wie wir im nächsten Kapitel zeigen werden, der der hoch überhitzten Dämpfe sein.

## §. 53.

**Beziehung zwischen der specifischen Wärme und dem Atomgewichte fester Körper.** Dulong und Petit machten zuerst auf Grund ihrer Versuche über die specifische Wärme der einfachen Körper auf eine einfache Beziehung zwischen der specifischen Wärme der Körper und ihrem Atom-

gewichte aufmerksam[1]), welche sie in dem Satze aussprachen, dass das Produkt aus dem Atomgewicht der einfachen Körper und ihrer specifischen Wärme eine constante Grösse sei. Bezieht man die Atomgewichte auf dasjenige des Wasserstoffs gleich 1, so ist mit den damals von Dulong und Petit angenommenen, für einzelne Körper indess nach den spätern Untersuchungen corrigirten Atomgewichten diese constante Zahl nahezu gleich 3. Folgende Tabelle enthält die von diesen Physikern gegebenen Zahlen.

| Substanzen | Specifische Wärme = $C$ | Atomgewicht $K$ | Produkt beider $K \cdot C$ |
|---|---|---|---|
| Wismuth | 0,0288 | 105 | 3,024 |
| Blei | 0,0293 | 103,5 | 3,032 |
| Platin | 0,0314 | 98,7 | 3,099 |
| Gold | 0,0298 | 98,5 | 2,935 |
| Zinn | 0,0514 | 59 | 3,032 |
| Silber | 0,0557 | 54 | 3,007 |
| Zink | 0,0927 | 32,6 | 3,022 |
| Kupfer | 0,0949 | 31,7 | 3,008 |
| Nickel | 0,1035 | 29,4 | 3,042 |
| Eisen | 0,1100 | 28 | 3,080 |
| Schwefel | 0,1880 | 16 | 3,008. |

Die Atomgewichte der Elemente geben uns die relativen Gewichte der Atome, oder der kleinsten Theilchen der Körper, welche mit andern sich zu einem Moleküle der entstehenden Verbindung vereinigen, die specifischen Wärmen geben uns jene Wärmemenge, welche die Gewichtseinheit der Körper um 1° C. erwärmen, das Produkt beider gibt uns somit jene Wärmemengen, welche solche Gewichtsmengen der verschiedenen Körper, in welchen eine gleiche Anzahl von Atomen vorhanden sind, bedürfen, damit ihre Temperatur um 1° C erhöht werde. Wir können daher den Satz von Dulong und Petit dahin aussprechen, dass die gleiche Zahl Atome der verschiedenen einfachen Körper, oder überhaupt die Atome der einfachen Körper zu gleicher Temperaturerhöhung immer dieselbe Wärmemenge gebrauchen.

Das von Dulong für die einfachen Körper aus den angeführten Versuchen abgeleitete Gesetz wurde von Neumann auf eine Reihe zusammengesetzter Körper ausgedehnt[2]) in dem Satze, dass bei allen chemisch ähnlich zusammengesetzten Körpern die specifischen Wärmen sich ebenfalls umgekehrt verhalten wie die Atomgewichte, oder dass die Atome chemisch ähnlich zusammengesetzter Körper dieselbe Wärmemenge zu gleicher Temperaturerhöhung erfordern. Die von Neumann untersuchten Körper gehören zu den Oxyden, welche nach der Form $RO$ zusammengesetzt sind, ferner zu den nach der Form $R_2O_3$ zusammengesetzten, zu den Schwefelmetallen $RS$, den wasserfreien schwefelsauren Salzen $ROSO_3$ und den wasserfreien kohlensauren Salzen $RO\,CO_2$.

1) *Dulong* und *Petit*, Ann. de chim. et de phys. T. X.
2) *Neumann*, Poggend. Ann. Bd. XXIII.

Es ist nach Neumann für

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| die Oxyde $RO$ das Produkt $K \,.\, C = 5{,}41$ | | | | |
| Magnesia | $(Mg\,O)$ | $C = 0{,}276$ | $K = 20$ | $K\,C = 5{,}52$ |
| Quecksilberoxyd | $(Hg\,O)$ | $C = 0{,}040$ | $K = 108$ | $K\,C = 5{,}28$ |
| Zinkoxyd | $(Zn\,O)$ | $C = 0{,}132$ | $K = 40{,}6$ | $K\,C = 5{,}36$ |
| Kupferoxyd | $(Cu\,O)$ | $C = 0{,}137$ | $K = 39{,}7$ | $K\,C = 5{,}44$ |
| die Oxyde $R_2\,O_3$ das Produkt $K\,C = 14{,}09$ | | | | |
| Eisenoxyd | $(Fe_2\,O_3)$ | $C = 0{,}164$ | $K = 80$ | $K\,C = 13{,}12$ |
| Chromoxyd | $(Cr_2\,O_3)$ | $C = 0{,}196$ | $K = 76{,}2$ | $K\,C = 14{,}93$ |
| Mennige | $(Pb_2\,O_3)$ | $C = 0{,}0616$ | $K = 231$ | $K\,C = 14{,}23$ |
| die Schwefelmetalle $R\,S$ das Produkt $K \,.\, C = 5{,}96$ | | | | |
| Zinnober | $(Hg\,S)$ | $C = 0{,}0520$ | $K = 116$ | $K\,C = 6{,}00$ |
| Realgar | $(As\,S)$ | $C = 0{,}1111$ | $K = 53{,}5$ | $K\,C = 5{,}94$ |
| Bleiglanz | $(Pb\,S)$ | $C = 0{,}0530$ | $K = 119{,}5$ | $K\,C = 6{,}33$ |
| Blende | $(Zn\,S)$ | $C = 0{,}1145$ | $K = 48{,}6$ | $K\,C = 5{,}56$ |
| die schwefelsauren Salze $RO\,SO_3$ das Produkt $K \,.\, C = 12{,}64$ | | | | |
| Schwerspath | $(BaO\,SO_3)$ | $C = 0{,}1088$ | $K = 116{,}5$ | $K\,C = 12{,}67$ |
| Bleivitriol | $(PbO\,SO_3)$ | $C = 0{,}0848$ | $K = 151{,}5$ | $K\,C = 12{,}84$ |
| Cölestin | $(SrO\,SO_3)$ | $C = 0{,}1356$ | $K = 91{,}8$ | $K\,C = 12{,}44$ |
| Anhydrit | $(CaO\,SO_3)$ | $C = 0{,}1854$ | $K = 68$ | $K\,C = 12{,}60$ |
| die kohlensauren Salze $RO\,CO_2$ das Produkt $K \,.\, C = 10{,}60$ | | | | |
| Witherit | $(BaO\,CO_2)$ | $C = 0{,}1078$ | $K = 98{,}5$ | $K\,C = 10{,}61$ |
| Kalkspath | $(CaO\,CO_2)$ | $C = 0{,}2046$ | $K = 50$ | $K\,C = 10{,}23$ |
| Strontianit | $(SrO\,CO_2)$ | $C = 0{,}1445$ | $K = 73{,}8$ | $K\,C = 10{,}66$ |
| Eisenspath | $(FeO\,CO_2)$ | $C = 0{,}1819$ | $K = 58$ | $K\,C = 10{,}55$ |
| Zinkspath | $(ZnO\,CO_2)$ | $C = 0{,}1712$ | $K = 62{,}6$ | $K\,C = 10{,}71$ |
| Weissbleierz | $(PbO\,CO_2)$ | $C = 0{,}0814$ | $K = 133{,}5$ | $K\,C = 10{,}86$ |

Die Schwankungen in den Produkten $K \,.\, C$ werden durch kleine Verschiedenheiten in den specifischen Wärmen, herrührend von kleinen Verunreinigungen der untersuchten Stoffe, bedingt, wie man daraus ersieht, dass die aus den angeführten Mittelwerthen der Produkte berechneten specifischen Wärmen von den beobachteten durchschnittlich erst in der dritten Decimale abweichen.

Seit Dulong und Petit gezeigt hatten, dass die specifischen Wärmen der festen Körper mit der Temperatur sich ändern, musste die exakte Gültigkeit dieser Gesetze bezweifelt werden, da die Atomgewichte der Körper unveränderliche Constanten sind, die specifische Wärme aber verschieden je nach der Temperatur, bei welcher sie bestimmt wird. Deshalb, und weil die Versuche von Dulong und Petit sich nur über eine geringe Anzahl von einfachen Körpern erstreckten, nahm Regnault die Frage wieder auf [1]). Derselbe schloss

1) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. T. LXXVIII. Poggend. Ann. Bd. LI. Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXVI u. XLVI. Poggend. Ann. Bd. XCVIII. Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. LXIII.

einen ausgedehnten Versuchen, dass das Produkt aus der specifischen
ne und dem Atomgewicht der Elemente, das wir mit Kopp [1]) kurz die
wärme der Körper nennen wollen, in der That nicht durchaus constant
dass aber das Produkt zwischen so engen Grenzen eingeschlossen sei,
man das Dulong'sche Gesetz als gültig ansehen müsse. Die Schwankungen
n Zahlen sollen dann daher rühren, dass die specifische Wärme einer
anz nicht allein von ihrem Atomgewicht abhängt, sondern auch von
molekularen Zustande derselben, und ausserdem glaubt Regnault, dass
esetz strenge nur für die specifische Wärme bei constantem Volumen
, dass somit ein Theil der Schwankungen aus der Verschiedenheit der
ehnungswärme herrühre.

In einer Beziehung weichen jedoch die Resultate Regnault's von denen
ng's ab; mit Zugrundelegung der damals angenommenen Atomgewichte
sich nämlich nicht für alle Elemente als Atomwärme die von Dulong
dene Zahl 3,027 oder nach Regnault's Bestimmungen 3,14, sondern für
r untersuchten Elemente fand sich im Mittel die Atomwärme gleich 6,4,
ungefähr doppelt so gross, es sind das Antimon, Arsen, Brom, Gold,
Kalium, Lithium, Natrium, Phosphor, Silber, Wismuth. Für den
enstoff schliesslich ergab sich mit dem damals angenommenen Atom-
ht 6 die Atomwärme zu 1,565, also gleich der Hälfte der von Dulong
denen Atomwärme der Elemente, und zwar unter der Voraussetzung,
die specifische Wärme des Kohlenstoffs gleich jener der thierischen Kohle,
0,2608 angenommen wird. Die für die Kohle in andern Zuständen ge-
nen specifischen Wärmen geben noch kleinere Atomwärmen, die des Dia-
es 0,1469 liefert sie gleich 0,88, also etwa gleich 0,25 der Dulong'schen

Von der Annahme ausgehend, dass dem Dulong'schen Gesetze allgemeine
gkeit zukomme, glaubte nun Regnault, dass man die Atomgewichte der
ente in der Weise annehmen müsse, wie sie dem Dulong'schen Gesetze
rächen, dass man also das Atomgewicht der Kohle verdoppeln, dasjenige
11 oben erwähnten Substanzen halbiren müsse. Für eine Reihe dieser
er liessen sich in der That mehrere Gründe auch chemischer Natur an-
n, welche eine Aenderung der Atomgewichte in jenem Sinne recht-
ten [2]), indess hat die Chemie überwiegende Gründe gefunden, die Vor-
ge Regnault's nicht zu acceptiren.

Für die meisten der Elemente verschwindet aber der Unterschied der
wärmen, welcher mit den von Regnault angenommenen Atomgewichten
ergab, mit Zugrundelegung der jetzt von den Chemikern angenommenen
he der Atomgewichte, welche sich auf das im nächsten Kapitel zu be-
hende Avogrado'sche Gesetz stützen, nach welchem unter den Atom-

) *Kopp*, Liebig's Annalen. 3. Supplementband 1864 u. 1865.
) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Série. T. XXVI.

gewichten der Elemente die relativ kleinsten Mengen zu verstehen sind, welche in gleichen Volumen ihrer gas- oder dampfförmigen Verbindungen enthalten sind, oder von welchen die in solchen Volumen enthaltenen Mengen Multipla nach den kleinsten Zahlen sind. Für solche Elemente, für welche die Dampfdichte ihrer Verbindungen noch nicht bestimmt werden konnte, dient dann zur Feststellung der Atomgewichte die Annahme, dass in isomorphen Verbindungen die Mengen der sich correspondirenden Elemente im Verhältniss der Atomgewichte der letztern stehen[1]). Geht man von den auf Grund dieser Sätze jetzt von den Chemikern festgestellten Atomgewichten, welche wir im ersten Bande p. 163 mitgetheilt haben, aus, so wird für die meisten der untersuchten Elemente die Atomwärme nahezu gleich 6,4, wie folgende Tabelle nach der Zusammenstellung von Kopp[2]) ergibt. In dieselbe sind nicht nur die Beobachtungen von Regnault, sondern auch diejenigen von Dulong und Petit, Kopp und einigen andern aufgenommen.

**Tabelle der Atomwärmen der Elemente.**

| Namen der Elemente | Specifische Wärme $C$ | Beobachter | Atomgewicht $K$ | Atomwärme $K.C$ |
|---|---|---|---|---|
| Aluminium | 0,2143 | Regnault | 27,4 | 5,87 |
| Antimon | 0,0507 | Dulong u. Petit | 122 | 6,20 |
| | 0,0508 | Regnault | | 6,20 |
| | 0,0523 | Kopp | | 6,38 |
| Arsen | 0,0814 | Regnault | 75 | 6,11 |
| | 0,0830 | Wüllner[3]) | | 6,23 |
| | 0,0822 | Neumann[4]) | | 6,16 |
| Blei | 0,0314 | Regnault | 207 | 6,50 |
| Brom | 0,0843 | „ | 80 | 6,74 |
| Cadmium | 0,0567 | „ | 112 | 6,35 |
| Eisen | 0,1138 | „ | 56 | 6,37 |
| Gold | 0,0324 | „ | 197 | 6,38 |
| Jod | 0,0541 | „ | 127 | 6,87 |
| Iridium | 0,0326 | „ | 198 | 6,45 |
| Kalium | 0,1655 | „ | 39,1 | 6,47 |
| Kobalt | 0,1067 | „ | 58,8 | 6,27 |
| Kupfer | 0,0935 | „ | 63,4 | 5,93 |
| | 0,0952 | „ | | 6,04 |
| | 0,0930 | Kopp | | 5,90 |
| Lithium | 0,9408 | Regnault | 7 | 6,59 |
| Magnesium | 0,2499 | „ | 24 | 6,00 |
| | 0,2450 | Kopp | | 5,88 |
| Mangan | 0,1217 | Regnault | 55 | 6,69 |

1) *Kopp,* Liebig's Ann. 3. Supplementband p. 307.
2) *Kopp,* Liebig's Ann. 3. Supplementband p. 290 ff.
3) *Wüllner* und *Bettendorff,* Poggend. Ann. Bd. CXXX.
4) *Neumann's* Versuche sind mitgetheilt von *Pape,* Poggend. Ann. Bd. CXXVI.

| a der Elemente | Specifische Wärme C | Beobachter | Atom-gewicht K | Atomwärme K . C |
|---|---|---|---|---|
| län .......... | 0,0722 | Regnault | 96 | 6,93 |
| m .......... | 0,2934 | " | 23 | 6,75 |
| ............ | 0,1092 | " | 58,8 | 6,42 |
| n .......... | 0,0311 | " | 199,2 | 6,20 |
| um ......... | 0,0593 | " | 106,6 | 6,32 |
| ............ | 0,0324 | " | 197,4 | 6,40 |
| il. f.v.— 78—40° | 0,0319 | " | 200 | 6,38 |
| ilber flüssig .. | 0,0332 | " | 200 | 6,64 |
| m .......... | 0,0580 | " | 104,4 | 6,06 |
| m. v. — 27 bis 8° | 0,0746 | " | 79,4 | 5,92 |
| ı. v. 38° bis 18°. | 0,0953 | Wüllner[1] | | 7,57 |
| cryst. v. 98—20 | 0,0762 | Regnault | | 6,05 |
| cryst. v. 65—18 | 0,0840 | Wüllner[1] | | 6,67 |
| ............ | 0,0860 | Neumann[2] | | 6,83 |
| ............ | 0,0570 | Regnault | 108 | 6,16 |
| ............ | 0,0474 | " | 128 | 6,07 |
| ım ......... | 0,0336 | " | 204 | 6,85 |
| th .......... | 0,0308 | " | 210 | 6,47 |
| m........... | 0,0334 | " | 184 | 6,15 |
| ............ | 0,0956 | " | 65,2 | 6,23 |
| ............ | 0,0562 | " | 118 | 6,63 |
| | 0,0548 | Kopp | | 6,43 |

erblickt man die in vorstehender Tabelle zusammengestellten Atom-
ler meisten festen Elemente, so sieht man in der That, wie die Werthe
ı von dem Mittel 6,38 so wenig abweichen, dass man für dieselben
ıg'sche Gesetz als gültig ansehen kann. Sehen wir von der specifischen
les amorphen Selens ab, welche wahrscheinlich wegen der schon in
Temperatur beginnenden Erweichung des Selens zu gross ist, so
sich selbst die grössten Schwankungen durch kleine Verschiedenheiten
ıecifischen Wärmen, welche durch Verunreinigungen der untersuchten
allenfalls bedingt sein können. So würde für das Aluminium mit der
me 6,38 berechnet die specifische Wärme anstatt 0,2143 gleich 0,2328,
Iolybdän wird sie 0,0665 anstatt 0,0722.

einige andere Elemente findet indess diese Uebereinstimmung mit
ong'schen Gesetze auch unter Annahme der neuern Atomgewichte
ıtt, es sind Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel und Silicium.
Tabelle enthält die sämmtlichen für diese Elemente gefundenen
ı.

[1] *üllner* und *Bettendorf* a. a. O.
[2] *umann* a. a. O.
[3] *pp,* Liebig's Ann. 3. Supplementband p. 290 u. 291.

| Namen der Elemente | Specifische Wärme $C$ | Beobachter | Atomgewicht $K$ | Atomwärme $K.C$ |
|---|---|---|---|---|
| Bor amorph. ........ | 0,254 | Kopp | 10,9 | 2,77 |
| „ graphitartig..... | 0,235 | Regnault | | 2,56 |
| „ krystallisirt..... | 0,230 | Kopp | | 2,51 |
| „ „ ..... | 0,225—0,262 | Regnault | | 2,45—2,86 |
| Kohlenstoff: Thierkohle | 0,2608 | „ | 12 | 3,13 |
| Holzkohle ........... | 0,241 | „ | | 2,89 |
| Gaskohle............ | 0,2036 | „ | | 2,45 |
| „ ........... | 0,2040 | Wüllner | | 2,45 |
| „ ........... | 0,185 | Kopp | | 2,22 |
| Graphit natürl. ...... | 0,2018 | Regnault | | 2,42 |
| „ „ ..... | 0,1955 | Wüllner | | 2,34 |
| „ „ ..... | 0,174 | Kopp | | 2,09 |
| Hochofengraphit .... | 0,1970 | Regnault | | 2,36 |
| „ .... | 0,1961 | Wüllner | | 2,35 |
| „ .... | 0,166 | Kopp | | 1,99 |
| Diamant............ | 0,1469 | Regnault | | 1,76 |
| „ ........... | 0,1483 | Wüllner | | 1,78 |
| Phosphor gelb | | | | |
| zwischen 36° und 13° | 0,202 | Kopp | 31 | 6,26 |
| „ 30° und 7°. | 0,1895 | Regnault | | 5,87 |
| „ 7° u. — 21°. | 0,1788 | Person[1]) | | 5,54 |
| „ 10° u. — 78°. | 0,1740 | Regnault | | 5,39 |
| Rother Phosphor .... | 0,1698 | „ | | 5,26 |
| Schwefel .......... | 0,1880 | Dulong u. Petit | 32 | 6,02 |
| frisch geschmolzen... | 0,1844 | Regnault | | 5,90 |
| nach 2 Monaten..... | 0,1803 | „ | | 5,77 |
| „ 2 Jahren ...... | 0,1764 | „ | | 5,64 |
| natürl. kryst......... | 0,1776 | „ | | 5,68 |
| „ „ ....... | 0,163 | Kopp | | 5,22 |
| Silicium graphitartig. | 0,181 | „ | 28 | 5,07 |
| krystallisirt ........ | 0,165 | „ | | 4,62 |
| „ ........ | 0,164—0,179 | Regnault | | 4,68—5,01 |
| geschmolzen ........ | 0,138 | Kopp | | 3,86 |
| „ ........ | 0,156—0,175 | Regnault | | 4,37—4,90 |

Mit Ausnahme der beiden ersten für Schwefel und Phosphor angegebenen Werthe sind sämmtliche in dieser Tabelle gegebenen Atomwärmen so viel zu

1) *Person*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXI.

ein gegen den Werth 6,38, dass auch eine annähernde Uebereinstimmung
rselben mit dem Dulong'schen Gesetze nicht mehr angenommen werden
nn. Die für Phosphor und Schwefel gegebenen Atomwärmen 6,26 und 6,02
sp. 5,90 sind aber offenbar nicht die diesen Körpern entsprechenden, da der
hosphor bei dem diese Zahl ergebenden Versuche zu nahe an seine Schmelz-
mperatur und der Schwefel zu nahe an die Temperatur erhitzt ist, bei
elcher der Uebergang des prismatischen in octaedrischen Schwefel eintritt.

Will man nun nicht annehmen, dass das Atomgewicht dieser Substanzen
n anderes sei, als bis jetzt angenommen wird, so muss man darauf verzichten,
s Dulong'sche Gesetz als ein allgemein gültiges anzunehmen. Gerade für
ese 5 Elemente kann nun aber nach den übereinstimmenden Werthen, welche
ch für das Atomgewicht aus den Dampfdichten der gasförmigen Verbindungen
geben, an der Richtigkeit der Atomgewichtszahlen nicht gezweifelt werden,
d deshalb nimmt Kopp an, dass das Dulong'sche Gesetz nicht allgemein
ltig sei, dass vielmehr den Atomwärmen der Elemente verschiedene Werthe
kommen können.

Wir haben bisher das Dulong'sche Gesetz nur als ein rein empirisches
fgefasst, es fragt sich jetzt, welche theoretische Bedeutung dasselbe besitzt,
d ob aus dieser sich ein Fingerzeig dafür ergibt, ob man dasselbe als
lgemein gültig anzusehen habe, ob man also jene Ausnahme auf eine mangel-
fte Bestimmung der Atomgewichte zurückzuführen habe oder nicht.

Die specifische Wärme ist jene Wärmemenge, welche die bei der Tempe-
turerhöhung von $1^0$ bei der Gewichtseinheit einer Substanz nöthige innere
nd äussere Arbeit leistet und die in dem Körper wirklich vorhandene Wärme
m einen gewissen Betrag erhöht. Bezeichnen wir die specifische Wärme, wie
e obigen Zahlen zu Grunde liegt, mit $c_p$, so können wir in der Bezeichnungs-
eise des vorigen Paragraphen setzen

$$dQ = c_p\, dt = d\, H + A\, d\, J + Ap\, dv$$

ler, wenn wir wegen des äusserst geringen Werthes der äussern Arbeit das
tzte Glied vernachlässigen, können wir setzen

$$c_p\, dt = d\, H + Ad\, J.$$

Für die Temperaturerhöhung des Gewichtes $m$ eines Körpers ergibt
h daraus

$$m\, .\, c_p\, dt = m\, .\, d\, H + m\, A\, .\, dJ.$$

Bezeichnen wir nun die irgend einer Temperatur entsprechenden Werthe
n $H$ und $J$ mit $H_0$ und $J_0$ und die der $1^0$ höhern Temperatur entsprechenden
erthe mit $H_1$ und $J_1$, so wird

$$m\, .\, c_p = m\, (H_1 - H_0) + m\, A\, (J_1 - J_0).$$

In dieser Gleichung bedeutet $H_1$ und $H_0$ die in der Gewichtseinheit der
bstanz bei den beiden Temperaturen wirklich vorhandene Wärmemenge,
lche durch die lebendige Kraft der Molekularbewegung gegeben ist.

Welches nun auch die Geschwindigkeit der einzelnen Atome des Körpers sein mag, so können wir die irgend einer Temperatur entsprechende lebendige Kraft der Molekularbewegung darstellen durch das Produkt aus dem Quadrate eines mittlern Werthes dieser Geschwindigkeit in die halbe Masse der in der Gewichtseinheit enthaltenen Atome. Bezeichnen wir nun den Zuwachs, welchen das Quadrat dieses mittlern Werthes der Geschwindigkeit bei der Temperaturerhöhung um 1⁰ erfährt, mit $u^2$, das Gewicht der einzelnen Atome mit $K$, die in der Gewichtseinheit enthaltene Zahl der Atome mit $n$, so ist

$$H_1 - H_0 = A \cdot \frac{n \cdot K}{2g} \cdot u^2,$$

somit

$$m \cdot c_p = A \left\{ \frac{mn\,K}{2g}\, u^2 + m\,(J_1 - J_0) \right\} \cdot$$

Für die Gewichtsmenge $m'$ eines zweiten Körpers, dessen specifische Wärme gleich $c'_p$ ist, erhalten wir dann in gleicher Weise

$$m' \cdot c'_p = A \left\{ \frac{m' n' K'}{2g} u'^2 + m'\,(J'_1 - J'_0) \right\},$$

worin die einzelnen Zeichen dieselbe Bedeutung haben wie in der vorigen Gleichung; dieselben sind accentuirt, um anzudeuten, dass sie sich auf einen andern Körper beziehen. Die beiden Ausdrücke geben die für die verschiedenen Substanzen zu der gleichen Temperaturerhöhung um 1⁰ erforderliche Wärmemenge. Da nun, wie wir sahen, die absolute Temperatur der lebendigen Kraft der Molekularbewegung proportional ist, so entspricht eine gleiche Temperaturerhöhung auch einer gleichen Vermehrung der mittlern lebendigen Kraft der Atome, oder es ist

$$K\, u^2 = K'\, u'^2.$$

Wählen wir nun das Gewicht der zweiten Substanz so, dass dasselbe einer gleichen Anzahl Atome entspricht, dass also $m'\, n' = mn$ wird, so werden die ersten Glieder auf der rechten Seite der Gleichung einander gleich, oder mit andern Worten, der wahre Wärmezuwachs in zwei Substanzen ist bei gleicher Temperaturerhöhung dann derselbe, wenn sich die Gewichte der verglichenen Substanzen verhalten wie die Atomgewichte. Bezeichnen wir nun auch hier wieder die Zunahme des wirklichen Wärmeinhalts in der Gewichtseinheit einer Substanz als die wahre Wärmecapacität, so gelangen wir zu dem Satze, dass die Produkte aus der wahren Wärmecapacität und dem Atomgewichte der Elemente eine constante Grösse seien, ein Satz, der von dem Dulong'schen Gesetze sich nur dadurch unterscheidet, dass er sich nur auf die Vermehrung der wirklichen Wärme, also der lebendigen Kraft der Molekularbewegung bezieht. Würde demnach bei constantem Volumen die innere Arbeit in den festen Körpern gleich Null sein, so würde sich das Dulong'sche Gesetz als eine nothwendige Folge der mechanischen Wärmetheorie ergeben, und die Schwankungen und Unregelmässigkeiten in den gefundenen Atomwärmen müssten einer mangelhaften Bestimmung der specifischen Wärmen oder der Atom-

›wichte zugeschrieben werden. Dem ist jedoch, wie wir wissen, nicht so, die nere Arbeit ist auch bei constantem Volumen bei allen nicht gasförmigen örpern keineswegs gleich Null, und je nach dem Werthe dieser innern Arbeit ınn die specifische Wärme sehr verschieden sein, wie sich das ja bei der Vereichung der specifischen Wärmen einer und derselben Substanz im festen ıd flüssigen Zustande ergibt. Deshalb kann auch von Seiten der Theorie das ılong'sche Gesetz nicht als ein nothwendiges gefordert werden.

Wenn das Dulong'sche Gesetz sich erfahrungsgemäss als ein allgemein ltiges herausstellte, so würde aus demselben folgen, dass für eine gleiche tomzahl der verschiedenen Elemente bei gleicher Temperaturerhöhung die nere Arbeit auch dieselbe sei. Denn bezeichnen wir die wahre Wärmepacität eines Elementes mit $h$, so erhalten wir, wenn $K$ das Atomgewicht deutet,

$$K c_p = K \,.\, h + K (J_1 - J_0)$$

ıd für ein zweites Element

$$K' c'_p = K' h' + K' (J'_1 - J'_0).$$

Da nun

$$K c'_p = K' c_p ; \quad K h = K' h',$$

folgt auch

$$K (J_1 - J_0) = K' (J'_1 - J'_0).$$

Aus der annähernden Gültigkeit des Dulong'schen Gesetzes ergibt sich ımit auch für die meisten Elemente diese annähernde Gleichheit der innern rbeit, so dass es in der That auffallend erscheinen muss, dass einige wenige lemente einen von demjenigen der übrigen so sehr verschiedenen Werth für ie Atomwärmen liefern, eigentlich nur drei, Bor, Kohlenstoff und Silicium; ɜnn für Schwefel und Phosphor ist der Unterschied der Atomwärmen von ınen der übrigen nicht so gross, dass auch für diese die annähernde Gleichit der innern Arbeit nicht noch anzunehmen wäre. Wir werden am Schlusse eses Paragraphen die Erklärung von Kopp[1]) für dieses eigenthümliche Verılten kurz andeuten.

Während so die allgemeine Gültigkeit des Dulong'schen Gesetzes sich cht bestätigt hat, ist das Neumann'sche Gesetz durch die spätern Unterchungen von Regnault[2]), Pape[3]) und besonders von Kopp[4]) bestätigt und weitert worden. Auch für die Verbindungen gilt das Gesetz nur insoweit, e für die meisten Elemente, es zeigt sich auch hier nur eine angenäherte eichheit der Atomwärmen für die aus einer gleichen Anzahl Atomen ısammengesetzten chemisch ähnlichen Substanzen. Wir begnügen uns damit, ı die Allgemeinheit des Gesetzes zu zeigen, in der folgenden Tabelle die

1) *Kopp*, Liebig's Ann. 3. Supplementband.
2) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. I. Poggend. Ann. Bd. LIII.
3) *Pape*, Poggend. Ann. Bd. CXX u. CXXII.
4) *Kopp*, Liebig's Ann. 3. Supplementband.

hauptsächlichsten der von Regnault untersuchten Verbindungen zusamm zustellen; dabei ist nur zu bemerken, dass die Formeln der Verbindung nicht in der Schreibweise von Regnault, sondern entsprechend den neu a genommenen Atomgewichten so geschrieben sind, wie sie von der neue Chemie angenommen werden.

| Substanzen | Specifische Wärme *C* | Atomgewicht *K* | Atomwärme *K.C* |
|---|---|---|---|
| | **I. Oxyde $R\,O$.** | | |
| Magnesia | 0,24394 | 40 | 9,76 |
| Manganoxydul | 0,15701 | 71 | 11,14 |
| Nickeloxydul, stark geglüht | 0,15880 | 74,8 | 11,87 |
| Kupferoxyd | 0,14201 | 79,4 | 11,27 |
| Zinkoxyd | 0,12480 | 81,2 | 10,13 |
| Quecksilberoxyd | 0,05179 | 216 | 11,19 |
| Bleioxyd | 0,05119 | 223 | 11,41 |
| | | | Mittel 10,93 |
| | **II. Oxyde $R_2\,O_3$.** | | |
| Eisenoxyd | 0,17000 | 160 | 27,2 |
| Chromoxyd | 0,17960 | 152,4 | 27,4 |
| Arsenige Säure | 0,12768 | 198 | 25,3 |
| Antimonoxyd | 0,09009 | 292 | 26,3 |
| Wismuthoxyd | 0,06053 | 468 | 28,3 |
| | | | Mittel 26,9 |
| | **III. Oxyde $RO_2$.** | | |
| Zinnsäure | 0,09326 | 150 | 14,0 |
| Titansäure | 0,17032 | 82 | 14,0 |
| | | | Mittel 14,0 |
| | **IV. Oxyde $RO_3$.** | | |
| Wolframsäure | 0,07983 | 232 | 18,5 |
| Molybdänsäure | 0,13240 | 144 | 19,1 |
| | | | Mittel 18,8 |
| | **V. Schwefelmetalle $R\,S$.** | | |
| Schwefeleisen | 0,13570 | 88 | 11,9 |
| Schwefelnickel | 0,12813 | 90,8 | 11,6 |
| Schwefelkobalt | 0,12512 | 90,8 | 11,4 |
| Schwefelzink | 0,12303 | 97,2 | 12,0 |
| Schwefelzinn | 0,08365 | 150 | 12,6 |
| Schwefelquecksilber | 0,05117 | 232 | 11,9 |
| Schwefelblei | 0,05086 | 239 | 12,2 |
| | | | Mittel 11,94 |

| Substanzen | Specifische Wärme $C$ | Atomgewicht $K$ | Atomwärme $K.C$ |
|---|---|---|---|
| | VI. Schwefelmetalle $R\,S_2$. | | |
| ɔfeleisen | 0,13009 | 120 | 15,6 |
| ɔfelmolybdän | 0,10670 (Neumann) | 160 | 17,1 |
| ɔfelzinn | 0,11932 | 182 | 21,7 |
| | | Mittel | 18,1 |
| | VII. Chlormetalle $R\,Cl$. | | |
| ɾchlorür | 0,13827 | 98,9 | 13,7 |
| :silberchlorür | 0,05205 | 235,5 | 12,3 |
| kalium | 0,17295 | 74,6 | 12,9 |
| ıatrium | 0,28331 | 42,5 | 12,0 |
| ilber | 0,09109 | 143,5 | 13,1 |
| | | Mittel | 12,75 |
| | VIII. Chlormetalle $R\,Cl_2$. | | |
| nagnesium | 0,19460 | 95 | 18,5 |
| ɔalcium | 0,16420 | 111 | 18,2 |
| ıtrontium | 0,11990 | 158,6 | 19,0 |
| ɔarium | 0,08957 | 208 | 18,6 |
| ːink | 0,13618 | 136,2 | 18,6 |
| ːinn | 0,10161 | 189 | 19,2 |
| silberchlorid | 0,06889 | 271 | 18,7 |
| ɔlei | 0,06641 | 278 | 18,5 |
| nangan | 0,14250 | 126 | 18,0 |
| | | Mittel | 18,66 |
| | IX. Jodmetalle $R\,J$. | | |
| rjodür | 0,06869 | 190,4 | 13,1 |
| silberjodür | 0,03949 | 327 | 12,9 |
| trium | 0,08683 | 150 | 13,7 |
| lium | 0,08191 | 166,1 | 13,0 |
| ber | 0,06159 | 235 | 14,5 |
| | | Mittel | 13,42 |
| | X. Jodmetalle $R\,J_2$. | | |
| silberjodid | 0,04197 | 454 | 19,1 |
| ɔi | 0,04267 | 461 | 19,7 |
| | | Mittel | 19,4 |
| | **Salze.** | | |
| | XI. Salpetersaure Salze $R\,N\,O_3$. | | |
| ersaures Kali | 0,23875 | 101,1 | 24,1 |
| „ Natron | 0,27821 | 85 | 23,6 |
| „ Silberoxyd | 0,14352 | 170 | 24,4 |
| | | Mittel | 24,03 |

| Substanzen | Specifische Wärme $C$ | Atomgewicht $K$ | Atomwärme $K.C$ |
|---|---|---|---|
| XII. Salpetersaure Salze $R\,N_2\,O_6$. | | | |
| Salpetersaures Blei | 0,01100 | 331 | 36,4 |
| „ Baryt | 0,15228 | 261 | 39,8 |
| „ Strontian | 0,1810 | 211,6 | 38,3 |
| | | | Mittel 38,17 |
| XIII. Schwefelsaure Salze $R\,S\,O_4$. | | | |
| Schwefelsaures Bleioxyd | 0,08723 | 303 | 26,4 |
| „ Baryt | 0,11285 | 233 | 26,3 |
| „ Strontian | 0,14279 | 183,6 | 26,2 |
| „ Kalk | 0,19656 | 136 | 26,7 |
| „ Magnesia | 0,22159 | 120 | 26,6 |
| | | | Mittel 26,44 |
| XIV. Schwefelsaure Salze $R_2\,S\,O_4$. | | | |
| Schwefelsaures Kali | 0,10910 | 174,2 | 33,1 |
| „ Natron | 0,23115 | 142 | 32,8 |
| | | | Mittel 32,95 |
| XV. Kohlensaure Salze $R\,C\,O_3$. | | | |
| Kohlensaurer Baryt | 0,11038 | 197 | 21,7 |
| „ Strontian | 0,14483 | 147,6 | 21,3 |
| Kalkspath | 0,20858 | 100 | 20,8 |
| Arragonit | 0,20850 | 100 | 20,8 |
| Marmor, weisser | 0,21585 | 100 | 21,6 |
| „ grauer | 0,20989 | 100 | 21,0 |
| Kreide | 0,21485 | 100 | 21,5 |
| Kohlensaures Eisenoxydul | 0,19345 | 116 | 22,4 |
| | | | Mittel 21,39 |
| XVI. Kohlensaure Salze $R_2\,C\,O_3$. | | | |
| Kohlensaures Kali | 0,21623 | 138,2 | 29,9 |
| „ Natron | 0,27275 | 106 | 28,9 |
| „ Rubidium | 0,123 | 230,8 | 28,4 |
| | | | Mittel 29,07 |

Die hier für 16 Gruppen von chemischen Verbindungen mitgetheilten Zahlen bestätigen das Neumann'sche Gesetz auf das ausreichendste, es zeigt sich allgemein, dass die Atomwärmen von chemisch ähnlich zusammengesetzten Körpern dieselben sind.

Ausser diesen chemischen Verbindungen hat Regnault auch eine Anzahl Metalllegirungen untersucht, deren Bestandtheile sich verhielten wie die Atomgewichte der Metalle, aus denen sie zusammengesetzt waren, oder wie Vielfache derselben. Für die specifischen Wärmen derselben fand er folgendes einfache Gesetz: Bei einem hinreichend grossen Abstande von ihrem Schmelzpunkte haben die Legirungen eine specifische Wärme, welche genau das Mittel ist aus

specifischen Wärmen ihrer Bestandtheile. Besteht demnach eine Legirung lem Gewichte $K_1$ eines Metalles von der specifischen Wärme $c_1$ und einem ichte $K_2$ eines Metalles, dessen specifische Wärme $c_2$ ist, so ist die speci- e Wärme $c$ der Legirung gegeben durch die Gleichung

$$c = \frac{K_1 c_1 + K_2 c_2}{K_1 + K_2}.$$

Verhalten sich die Gewichte $K_1$ und $K_2$ wie die Atomgewichte der Metalle wie Multipla derselben, und nennen wir, gerade wie bei den chemischen indungen, die Summe der Atomgewichte der Bestandtheile, das Atom- cht der Legirung, so können wir den Satz, entsprechend der Form obiger hung,

$$(K_1 + K_2)\, c = K_1\, c_1 + K_2\, C_2$$

dahin aussprechen, dass die Atomwärme einer Legirung gleich ist der ne der Atomwärmen der Bestandtheile.

Folgende Tabelle enthält die von Regnault beobachteten Werthe der fischen Wärmen von Legirungen, die nach der obigen Formel berechneten fischen Wärmen, sowie die beobachteten und berechneten Atomwärmen. Legirungen sind geschrieben mit ihren chemischen Formeln.

| irungen | Specifische Wärmen $c$ | | Atomgewicht | Atomwärmen | |
|---|---|---|---|---|---|
| | beobachtet | berechnet | $K_1 + K_2$ | beobachtet $(K_1 + K_2)\, c$ | berechnet $K_1 c_1 + K_2 c_2$ |
| *n* | 0,04073 | 0,04026 | 325 | 13,23 | 13,13 |
| $n_2$ | 0,04506 | 0,04447 | 443 | 19,96 | 19,76 |
| *b* | 0,03880 | 0,03885 | 329 | 12,78 | 12,88 |
| *n* | 0,04000 | 0,03990 | 328 | 13,12 | 13,10 |
| $n_2$ | 0,04504 | 0,04420 | 446 | 20,08 | 19,73 |
| $n_2\, Sb$ | 0,04621 | 0,04561 | 568 | 26,25 | 25,93 |
| $n_2\, Sb\, Zn_2$ | 0,05657 | 0,05496 | 698,4 | 39,51 | 38,42. |

Die nahe Uebereinstimmung der zweiten und dritten sowie der fünften sechsten Columne beweist den Regnault'schen Satz ausreichend, sie zeigt , dass die Atomwärme der Metalle ungeändert bleibt, wenn sie mit n sich legiren.

Lange hat man vergeblich versucht[1]), eine ähnliche Beziehung zwischen der wärme einer Verbindung und jener der sie zusammensetzenden Elemente finden; es gelang indess nicht, so lange man die allgemeine Gültigkeit Dulong'schen Gesetzes für alle Elemente im festen Zustande annahm. Erst [2]) gelang es, indem er von der allgemeinen Gültigkeit dieses Gesetzes , und für die verschiedenen Elemente eine verschiedene Atomwärme für ch annahm, den Nachweis zu liefern, dass für die chemischen Ver-

---

[1]) Man sehe über die verschiedenen Versuche die Abhandlung von *Kopp* im plementband von Liebig's Ann. p. 14 ff.

[2]) *Kopp*, Liebig's Ann. 3. Supplementband.

bindungen derselbe Satz gelte, welchen Regnault für die Legirungen aufgestellt hatte, dass also die Atomwärme einer Verbindung gleich ist der Summe der Atomwärmen der sie zusammensetzenden Elemente.

Für die Schwefelmetalle der obigen Zusammenstellung ergibt sich der Satz unmittelbar. Für die nach der Form $R\,S$ zusammengesetzten Schwefelmetalle fanden wir die Atomwärme im Mittel gleich 11,94. Für die Atomwärme der Metalle erhielten wir im Mittel die Zahl 6,4; ziehen wir dieselbe von der Atomwärme der Schwefelmetalle ab, so erhalten wir 5,54, eine Zahl, welche von der von Regnault für den natürlichen Schwefel gefundenen, 5,68, nur sehr wenig abweicht. Für die Schwefelmetalle $R\,S_2$ erhielten wir im Mittel die Zahl 18,1; ziehen wir von derselben 6,4 ab, so erhalten wir 11,7 = 2 . 5,85, also wieder die Atomwärme des Schwefels.

Für die Atomwärme der Jodmetalle $R\,J$ erhalten wir nach dem Kopp'schen Satze, da Jod dem Dulong'schen Gesetze folgt, 2 . 6,4 = 12,8 und für die Jodmetalle $R\,J_2$ 3 . 6,4 = 19,2. Die von Regnault für diese Verbindungen gefundenen Zahlen waren für $R\,J$ 13,4, für $R\,J_2$ 19,4.

Unter Annahme dieses Satzes von Kopp kann man nun auch die Atomwärmen solcher Körper bestimmen, deren specifische Wärme man im freien Zustande nicht untersuchen kann, oder für den festen Zustand solcher Substanzen, welche im freien Zustande gasförmig sind.

Auf diese Weise erhalten wir die Atomwärme des festen Sauerstoffs aus der für die Oxyde $R\,O$ gefundenen Atomwärme 10,93 zu 10,93 — 6,4 = 4,53, aus der für die Oxyde $R_2\,O_3$ gefundenen Zahl 26,9 zu 26,9 — 12,8 = 14,1 = 3 . 4,70, aus der für die Oxyde $R\,O_2$ gefundenen Zahl 14,0 — 6,4 = 7,6 = 2 . 3,8, aus der für die Oxyde $R\,O_3$ gefundenen Zahl 18,8 zu 18,8 — 6,4 = 12,2 = 3 . 4,1, im Mittel also zu 4,2. Mit diesem Mittel würden die Atomwärmen nach dem Kopp'schen Satze berechnet $RO$ = 10,6, $R_2\,O_3$ = 25,4, $RO_2$ = 14,6, $RO_3$ = 18,8.

Aus dem für die schwefelsauren Salze $R\,S\,O_4$ gefundenen Werthe der Atomwärmen 26,44 ergibt sich die des festen Sauerstoffes zu 26,44 — 6,4 — 5,6 = 14,44 = 4 . 3,61, aus dem Werthe für $R_2\,SO_4$ = 32,95 zu 32,95 — 12,8 — 5,6 = 14,55 = 4 . 3,64; aus dem für die kohlensauren Salze $R\,C\,O_3$ gefundenen Werthe 21,39, wenn wir als Atomwärme des Kohlenstoffes jene des Diamants 1,8 einsetzen, zu 21,39 — 6,4 — 1,8 = 13,19 = 4 . 4,39; aus dem für die kohlensauren Salze $R_2\,CO_3$ gefundenen Werthe schliesslich ergibt sich der Werth 4,8. Wie man sieht, schwankt die Atomwärme des Sauerstoffs zwischen 3,6 und 4,8; Kopp setzt dieselbe im Mittel aus allen Bestimmungen gleich 4.

Die Atomwärme des Chlor im festen Zustande ergibt sich aus jener der Chlormetalle $RCl$ zu 6,4, aus jener der Chlormetalle $RCl_2$ zu 6,13, so dass also das Chlor in seinen Verbindungen eine dem Dulong'schen Gesetze entsprechende Atomwärme zeigt. Für die chlorsauren Salze $RCl\,O_3$ würde sich darnach die Atomwärme unter Annahme des Kopp'schen Satzes ergeben zu 24,8, nach den Versuchen von Regnault ergibt sich dieselbe für $K\,Cl\,O_3$ zu 25,7, nach der

stimmung von Kopp gleich 23,8. Die specifische Wärme des chlorsauren
lis ergibt sich aus der berechneten Atomwärme zu $\frac{24,8}{122,6} = 0,2023$, nach der
obachtung von Regnault ist sie 0,2096, nach jener von Kopp 0,194.

In ähnlicher Weise findet dann Kopp, dass in wasserhaltigen Verbindungen
Atomwärme des Wassers $H_2 O$ mit derjenigen des Eises gleich ist, welche
ch dem von Regnault gefundenen Werthe der specifischen Wärme des Eises,
74, gleich 8,5 ist. Die hiernach berechneten Atomwärmen einer Anzahl
sserhaltiger schwefelsaurer Salze zusammengestellt mit den beobachteten
gt folgende kleine Tabelle.

| Formel der Salze | Atomwärme berechnet | Atomwärme beobachtet | |
|---|---|---|---|
| $R SO_4$ | 27,8 | 26,44 | nach Regnault |
| $R SO_4 + H_2 O$ | 36,3 | 36,1 | „ Pape |
| $R SO_4 + 2 H_2 O$ | 44,8 | 44,5 | „ Pape und Kopp |
| $R SO_4 + 3 H_2 O$ | 53,3 | 50,9 | „ Pape |
| $R SO_4 + 5 H_2 O$ | 70,3 | 74,4 | „ Kopp |
| $R SO_4 + 6 H_2 O$ | 78,8 | 82,3 | „ Kopp |
| $R SO_4 + 7 H_2 O$ | 87,3 | 93,9 | „ Kopp. |

Wie man sieht, stimmen die berechneten Zahlen mit den beobachteten in
zelnen Fällen fast vollständig überein. Es genüge an diesen Beispielen, um
erkennen, in wieweit der Kopp'sche Satz in der Erfahrung begründet ist,
ss die Atomwärme der Elemente beim Eintritt in chemische Verbindungen
geändert bleibt, dass somit die Atomwärme der Verbindung gleich ist der
mme der Atomwärmen der Elemente. Eine volle Uebereinstimmung der
rechneten und beobachteten Atomwärmen ist nicht zu erwarten, besonders
i den Verbindungen mit hohen Atomgewichten, da eine sehr geringe Un-
herheit in der specifischen Wärme die Atomwärmen sofort merklich ändert.
ir können demnach das Kopp'sche Gesetz ebenso als ein angenähert gültiges
sehen, als das Dulong'sche für die meisten Elemente und das Neumann'sche.

Auf Grund dieses Gesetzes stellt Kopp es als möglich hin, dass das
ılong'sche Gesetz deshalb nicht allgemein gültig sei, weil die bis jetzt als Ele-
nte angesehenen Substanzen nicht wirklich Elemente, sondern zusammen-
setzte Körper seien, und zwar in verschiedenem Grade zusammengesetzte.
i den Verbindungen zeigt sich nämlich, dass einer gleichen Atomzahl auch
e nahezu gleiche Atomwärme entspricht, die um so grösser ist, je grösser
Atomzahl ist. Nimmt man deshalb an, dass die sogenannten Elemente
sammengesetzt seien, so würde denjenigen Elementen, welche dieselbe Atom-
rme haben, auch eine gleiche Anzahl elementarer Atome entsprechen, die
hl der das Atom des Elementes zusammensetzenden Elementaratome würde
r um so geringer sein, je kleiner die Atomwärme ist, der Kohlenstoff würde
nach die am wenigst zusammengesetzten Atome haben.

Der Kopp'sche Satz, dass die Atomwärme eines Elementes beim Eingehen

in Verbindungen ungeändert bleibe, kann nach der vorhin besprochenen Bedeutung der Atomwärme nur als ein empirischer bezeichnet werden, da die specifische Wärme ausser der wahren Wärmecapacität auch noch die innere Arbeit enthält. Denn nach dem im vorigen Paragraph besprochenen Satze von Clausius, nach welchem der wahre Wärmeinhalt eines Körpers nur von seiner Temperatur abhängig, oder die wahre Wärmecapacität constant ist, besteht der Satz von Kopp eigentlich nur für die wahren Wärmecapacitäten und für diese ist er, ebenso wie der Dulong'sche Satz, eine unmittelbare Folge der Proportionalität zwischen Temperatur und lebendiger Kraft der Molekularbewegung. Der Satz von Kopp kann dann nur annähernd gültig sein, soweit eben die innere bei der Temperaturerhöhung zu leistende Arbeit dieselbe bleibt, wenn die Elemente mit einander verbunden, wie wenn sie frei für sich bestehen.

## §. 54.

**Specifische Wärme von Lösungen und Mischungen.** Im §. 52 haben wir bereits darauf hingewiesen, dass der grössere Werth, den die specifische Wärme einer Substanz im flüssigen Zustande zeigt, als im festen, daher rühre, dass die bei der Temperaturerhöhung im flüssigen Zustande zu leistende innere Arbeit beträchtlich grösser sei als im festen Zustande. Daraus würde sich dann auch ergeben, dass bei den Flüssigkeiten die zu innerer Arbeit verbrauchte Wärme ein viel grösserer Bruchtheil der specifischen Wärme ist als bei festen, somit auch, dass bei den flüssigen Körpern der Werth der specifischen Wärme in viel höherm Maasse durch die innere Arbeit bedingt wird, als bei den festen. Damit stimmt in der That überein, dass für flüssige chemische Verbindungen kein dem Dulong'schen oder Kopp'schen ähnlicher Satz existirt, dass man die Atomwärmen der flüssigen chemischen Verbindungen auch nicht annähernd aus den Atomwärmen der sie zusammensetzenden Bestandtheile berechnen kann.

Selbst für die Mischungen zweier Flüssigkeiten lässt sich im allgemeinen nicht, wie bei den Metalllegirungen, die specifische Wärme der Mischungen aus jener der Bestandtheile berechnen, wie sich das aus einigen Versuchen von Bussy und Buignet[1]) und besonders aus den ausgedehnten Versuchen ergibt, welche Schüller in meinem Laboratorium über die specifische Wärme von Mischungen angestellt hat[2]).

Schüller wandte zu seinen Versuchen das von mir modificirte Kopp'sche Verfahren an; er bestimmte die specifischen Wärmen der einzelnen Flüssigkeiten innerhalb der Temperaturgrenzen, innerhalb welcher auch diejenigen der Mischungen bestimmt wurden, und verglich dann die beobachteten specifischen Wärmen mit jener, welche sich unter der Voraussetzung ergibt, dass

1) *Bussy* und *Buignet*, Comptes Rendus. T. LXIV. p. 330.
2) *Schüller*, Inauguraldissertation. Bonn 1869.

ızelnen Flüssigkeiten in der Mischung dieselbe specifische Wärme ıt, wie wenn man sie für sich erwärmt. Dieselbe ergibt sich aus der ng

$$c = \frac{p_1 c_1 + p_2 c_2}{p_1 + p_2},$$

ı und $p_2$ die Mengen der einzelnen Flüssigkeiten, $c_1$ und $c_2$ deren speci-Värmen bedeuten.

e von Schüller untersuchten Gemische sind solche von Alkohol mit , Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzin und Gemische der drei Flüssigkeiten.

.r sämmtliche alkoholhaltige Gemische ergab sich die specifische Wärme trächtlich grösser, als sie unter Annahme der Constanz der specifischen n nach obiger Gleichung berechnet wurden, ja für mehrere Gemische :ohol und Wasser fand sich, übereinstimmend mit Versuchen von und Page[1]) die specifische Wärme sogar grösser als diejenige des s. Gleichzeitig ergab sich, dass das Verhältniss zwischen den beobachte-l berechneten specifischen Wärmen sehr verschieden war je nach den ıverhältnissen der einzelnen Flüssigkeiten, wie folgende Tabelle der für ohol-Wasser-Gemische gefundenen Werthe zeigt; dieselben gelten für ıperaturintervall 40° — 18°.

| ɜwichtsprocente s Alkohol in der Mischung | Specifische Wärme beobachtet $k$ | Specifische Wärme berechnet $c$ | $\frac{k}{c}$ |
|---|---|---|---|
| 14,90 | 1,0391 | 0,9424 | 1,1026 |
| 20,00 | 1,0456 | 0,9227 | 1,1331 |
| 22,56 | 1,0436 | 0,9128 | 1,1433 |
| 28,56 | 1,0354 | 0,8896 | 1,1639 |
| 35,22 | 1,0076 | 0,8638 | 1,1665 |
| 44,35 | 0,9610 | 0,8285 | 1,1599 |
| 49,46 | 0,9162 | 0,8103 | 1,1307 |
| 49,93 | 0,9096 | 0,8061 | 1,1284 |
| 54,09 | 0,8826 | 0,7909 | 1,1159 |
| 54,45 | 0,8793 | 0,7895 | 1,1139 |
| 58,17 | 0,8590 | 0,7751 | 1,1082 |
| 73,90 | 0,7771 | 0,7172 | 1,0771 |
| 83,00 | 0,7168 | 0,6817 | 1,0515. |

ie man sieht, nimmt das Verhältniss $k : c$ mit steigendem Alkoholgehalt t rasch zu bis zu einem Maximum, welches etwa bei der 35 Procent enthaltenden Mischung liegt, um dann anfangs rasch, später langsamer ıigendem Alkoholgehalt wieder abzunehmen und sich der Einheit .ch wieder zu nähern.

---

[1]) *Duprée* und *Page*, Philosophical Magazin. Augustheft 1869.

Denselben bemerkenswerthen Gang des Quotienten $\frac{k}{c}$ zeigten alle untersuchten alkoholhaltigen Gemische, es mögen, um das zu zeigen, noch die für Alkohol-Schwefelkohlenstoff-Gemische gefundenen Werthe mitgetheilt werden; dieselben gelten für das Intervall 30° — 16° C.

| Gewichtsprocente des Alkohol in der Mischung | Specifische Wärme beobachtet $k$ | Specifische Wärme berechnet $c$ | $\frac{k}{c}$ |
|---|---|---|---|
| 16,04 | 0,3371 | 0,3016 | 1,1177 |
| 20,06 | 0,3560 | 0,3160 | 1,1266 |
| 30,06 | 0,3989 | 0,3517 | 1,1342 |
| 35,00 | 0,4133 | 0,3693 | 1,1164 |
| 40,53 | 0,4237 | 0,3881 | 1,0917 |
| 48,64 | 0,4471 | 0,4162 | 1,0742 |
| 59,30 | 0,4808 | 0,4564 | 1,0535 |
| 70,90 | 0,5138 | 0,4966 | 1,0346. |

Auch hier steigt, wie oben, der Quotient $k:c$ rasch zu dem in der Nähe der 30procentigen Mischung liegenden Maximum, um weiter in ähnlicher Weise zu verlaufen, wie bei den Alkohol-Wasser-Gemischen.

Bei den übrigen von Schüller untersuchten Gemischen, Chloroform-Schwefelkohlenstoff, Chloroform-Benzin, Schwefelkohlenstoff-Benzin dagegen fand sich, dass die specifischen Wärmen in den Mischungen dieselben waren, wie in den einzelnen Flüssigkeiten, somit dass die specifischen Wärmen gleich den nach der vorhin angegebenen Gleichung berechneten wurden. So wurden z. B. für die Gemische Chloroform-Benzin folgende Werthe erhalten; dieselben gelten zwischen 35° und 20° C.

| Gewichtstheile Benzin auf 100 Chloroform | Specifische Wärme beobachtet $k$ | Specifische Wärme berechnet $c$ | $\frac{k}{c}$ | $k - c$ |
|---|---|---|---|---|
| 24,20 | 0,2702 | 0,2700 | 1,0007 | + 0,0002 |
| 50,50 | 0,2959 | 0,2959 | 1,0000 | 0,0000 |
| 75,74 | 0,3147 | 0,3136 | 1,0035 | + 0,0014 |
| 97,10 | 0,3257 | 0,3252 | 1,0015 | + 0,0005 |
| 196,62 | 0,3556 | 0,3563 | 0,9990 | — 0,0007 |
| 294,66 | 0,3727 | 0,3726 | 1,0002 | + 0,0001 |
| 388,66 | 0,3793 | 0,3814 | 0,9950 | — 0,0021 |

Die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werthen sind so klein, dass sie vollständig innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler liegen.

Aehnlich wie die alkoholhaltigen Gemische verhalten sich in Bezug auf ihre specifischen Wärmen Lösungen von Salzen in Wasser, mit welchen ebenfalls Schüller in meinem Laboratorium ausgedehnte Versuche angestellt hat[1].

1) *Schüller*, Poggend. Ann. Bd. CXXXVI.

nachdem schon früher Person[1]) einige wenige Lösungen auf ihre specifische Wärme untersucht hatte. Auch bei diesen lässt sich die specifische Wärme nicht unter Annahme der Constanz der specifischen Wärmen der Bestandtheile berechnen.

Berechnet man die specifische Wärme der Lösungen, indem man als jene der Bestandtheile die specifische Wärme des Wassers und des festen Salzes annimmt, so findet man die so berechnete specifische Wärme bald kleiner bald grösser als die beobachtete, ja es kann selbst bei einem und demselben Salze vorkommen, dass bei gewissen Concentrationen die berechnete specifische Wärme kleiner, bei andern dagegen grösser ist als die beobachtete. So finden sich z. B. für Lösungen von schwefelsaurem Natron folgende Werthe, von denen die als berechnet angegebenen Werthe mit der specifischen Wärme des festen schwefelsauren Natrons, welche direkt zu 0,2293 gefunden wurden, berechnet sind.

| Gewicht Salz auf 100 Wasser | Specifische Wärme beobachtet | Specifische Wärme berechnet | $\frac{k}{c}$ |
|---|---|---|---|
| $p$ | $k$ | $c$ | |
| 10 | 0,9253 | 0,9299 | 0,9950 |
| 15 | 0,8959 | 0,8995 | 0,9960 |
| 20 | 0,8704 | 0,8715 | 0,9987 |
| 25 | 0,8523 | 0,8495 | 1,0076 |
| 30 | 0,8320 | 0,8221 | 1,0120 |
| 40 | 0,8074 | 0,7798 | 1,0354 |

Bei Lösungen, welche weniger als 20 Theile Salz auf 100 Wasser enthalten, ist somit $k < c$, bei solchen, die mehr enthalten, $k > c$.

Aehnlich verhalten sich die Lösungen von salpetersaurem Natron. Bei den meisten Lösungen zeigte sich indess $k < c$ und im allgemeinen nimmt das Verhätniss $k : c$ mit steigendem Procentgehalte ab. In einzelnen Fällen findet sich sogar $k$ so viel kleiner als $c$, dass man sowohl für das Salz als für das Wasser eine entschiedene Verkleinerung der specifischen Wärme annehmen muss; denn berechnet man unter Annahme einer constanten specifischen Wärme des Wassers die specifische Wärme des flüssigen Salzes nach der Gleichung

$$k = \frac{100 + x \cdot p}{100 + p},$$

so findet man für $x$ negative Werthe, oder es ist:

$$(100 + p)\, k < 100.$$

So ergeben sich z. B. für Kochsalz und Chlorkalium folgende Werthe von $(100 + p) \cdot k$.

1) *Person*, Ann. de chim. et de phys. III. Série. T. XXXIII.

| Gewicht Salz auf 100 Wasser | Kochsalz $k$ | $(100+p)\,k$ | Chlorkalium $p$ | $k$ | $(100+p)\,k$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 0,9306 | 97,71 | 4 | 0,9358 | 99,40 |
| 10 | 0,8909 | 97,99 | 8 | 0,9140 | 98,71 |
| 15 | 0,8606 | 98,69 | 12 | 0,8812 | 98,69 |
| 20 | 0,8304 | 99,64 | 16 | 0,8503 | 98,63 |
| 25 | 0,8079 | 100,99 | 20 | 0,8195 | 98,34 |
| 30 | 0,7897 | 102,66 | 24 | 0,7935 | 98,39 |
| | | | 28 | 0,7680 | 98,30 |
| | | | 32 | 0,7476 | 98,68 |

Wie man sieht, bedürfen beim Kochsalz Lösungen, die weniger als 20 Gewichtstheile Salz auf 100 Theile Wasser enthalten, beim Chlorkalium sämmtliche untersuchte Lösungen weniger Wärme zu einer Temperaturerhöhung, als das in der Lösung vorhandene Wasser für sich allein bedarf. In beiden Fällen aber zeigt sich deutlich, dass die specifische Wärme verschieden geändert wird, je nach der Concentration der Lösung. Aehnliches zeigt sich in allen Fällen, so dass bei Lösungen sich ganz allgemein das zeigt, was bei den Mischungen sich in einzelnen Fällen zeigt, dass nämlich die specifische Wärme der Bestandtheile bei Herstellung der Lösungen sich beträchtlich ändert, und zwar in den meisten Fällen verkleinert. Wir werden daraus schliessen, dass in den Lösungen die bei Temperaturerhöhung zu leistende innere Arbeit im allgemeinen beträchtlich kleiner ist als bei den Bestandtheilen der Lösung und häufig kleiner als die bei der Erwärmung des Wassers allein.

## §. 55.

**Specifische Wärme und Atomgewicht bei den Gasen.** Nach Besprechung der Verhältnisse bei den festen und flüssigen Körpern kehren wir noch einmal zu den Gasen zurück, um an der Hand der im §. 53 über die specifischen Wärmen abgeleiteten Sätze die relativ einfachern Verhältnisse bei den Gasen näher ins Auge zu fassen.

Wir haben im §. 53 den von Clausius abgeleiteten Satz mitgetheilt, dass die wahren Wärmecapacitäten der Körper constant seien und dann weiter gezeigt, dass bei den einfachen Körpern die wahren Wärmecapacitäten dem Atomgewichte derselben umgekehrt proportional sein müssen, oder dass die wahren Wärmecapacitäten der einfachen Atome, die Atomwärmen dieselben sein müssen. Für die zusammengesetzten Körper folgt dann aus diesen beiden Sätzen, dass die wahren Wärmecapacitäten der zusammengesetzten Atome der Anzahl der in ihnen enthaltenen Elementaratome proportional sein müssen. Denn wenn die wahre Wärmecapacität nicht von dem Zustande einer Substanz, sondern nur von ihrer Natur abhängig ist, so muss sie auch dann dieselbe bleiben, wenn die Substanz mit andern in Verbindungen eingeht. Die wahre Wärmecapacität eines zusammengesetzten Atomes muss daher gleich der

er wahren Wärmecapacitäten der es zusammensetzenden Atome sein
e Atomwärme aller elementaren Atome dieselbe, so muss die Atom-
s zusammengesetzen Atomes gleich sein dem Produkte aus der Atom-
ler Atomwärme des elementaren Atoms[1]).
len Gasen ist nun die specifische Wärme bei constantem Volumen
s annähernd gleich der wahren Wärmecapacität, deshalb muss für diese
abgeleitete Satz mit ebensolcher Annäherung gültig sein, es muss die
ne der einfachen Gase dieselbe sein, wenn wir die specifische Wärme
antem Volumen zu Grunde legen, und es muss diejenige der zu-
setzten Gase gleich sein dem Produkte aus der Atomwärme der ein-
me und der Anzahl der in dem Atom des zusammengesetzten Gases
n einfachen Atome. Dass in der That bei den auf ihre specifische
tersuchten Gasen diese Sätze sich bestätigen, mit einigen Ausnahmen,
folgende Zusammenstellung; die erste Columne enthält die Namen
die zweite ihre dem Atomgewichte entsprechenden chemischen
die dritte das Atomgewicht, die vierte die specifischen Wärmen bei
n Volumen, die fünfte das Produkt aus der specifischen Wärme und
gewicht, und die sechste den Quotient aus jenem Produkte und der
des zusammengesetzten Atoms.

| der Gase | Atomistische Zusammen-setzung | Atom-gewicht $K$ | Spec. W. bei const. Vol. $c$ | $K.c$ | Quotient aus Atomwärme und Atomzahl |
|---|---|---|---|---|---|
| toff. . . . . | $H$ | 1 | 2,4110 | 2,411 | 2,411 |
| ff. . . . . . | $O$ | 16 | 0,1551 | 2,481 | 2,481 |
| ff. . . . . . | $N$ | 14 | 0,1714 | 2,399 | 2,399 |
| . . . . . . . | $Cl$ | 35,5 | 0,0928 | 3,294 | 3,294 |
| d . . . . . | $NO$ | 30 | 0,1652 | 4,956 | 2,478 |
| sserstoff . . | $HCl$ | 36,5 | 0,1297 | 4,733 | 2,367 |
| xyd . . . . | $CO$ | 28 | 0,1736 | 4,861 | 2,431 |
| dul . . . . | $N_2O$ | 44 | 0,1808 | 7,955 | 2,652 |
| ure . . . . | $CO_2$ | 44 | 0,1719 | 7,564 | 2,521 |
| lwasserstoff | $SH_2$ | 34 | 0,1844 | 6,170 | 2,035 |
| ge Säure. . | $SO_2$ | 64 | 0,1221 | 7,814 | 2,604 |
| ak . . . . . | $NH_3$ | 17 | 0,3916 | 6,657 | 1,664 |
| s . . . . . | $CH_4$ | 16 | 0,4700 | 7,520 | 1,504 |
| . . . . . . | $C_2H_4$ | 28 | 0,3350 | 9,380 | 1,563 |
| lorid . . . | $C_2H_5Cl$ | 64,5 | 0,2427 | 15,661 | 1,958 |

[1] sehe *Clausius*, Abhandlungen etc. Abhandlung VI und Zusatz B zu ndlung.

Die Tabelle zeigt, dass die untersuchten Gase bis auf vier, Chlor, Ammoniak, Sumpfgas und Aethylen den angeführten Sätzen so genau entsprechen, wie es bei der Schwierigkeit, die specifische Wärme der Gase mit Genauigkeit zu bestimmen, erwartet werden kann. Auffallend ist die Abweichung der drei letzten der genannten Gase, welche die Atomwärme des elementaren Atomes bedeutend kleiner liefern als die übrigen Gase, eine Abweichung, für welche die Theorie gar keine Erklärung liefern kann, da alle die in der Theorie ausser Acht gelassenen Umstände die specifischen Wärmen nur grösser als die theoretischen machen können. Wir werden später bei Besprechung der specifischen Wärme der Dämpfe noch mehrere solcher Ausnahmefälle finden.

Man kann den oben abgeleiteten Satz noch in einer etwas andern Form aussprechen. Nehmen wir das Doppelte der für die einfachen Gase durch ihre Atomgewichte gegebenen Gewichtsmenge, also die Mengen $H_2$, $O_2$, $N_2$, $Cl_2$, so füllen diese Gewichtsmengen genau denselben Raum aus, als die durch die in obiger Tabelle hingeschriebenen chemischen Formeln $H\,Cl$, $N\,O$ etc. gegebenen Gewichtsmengen der zusammengesetzten Gase. Verdoppeln wir also die Atomwärmen der einfachen Gase, so geben uns die Zahlen der vorletzten Columne die specifischen Wärmen gleicher Volume der verschiedenen Gase bei constant erhaltenem Volumen. Bekanntlich nimmt die neuere Chemie aus Gründen, auf welche wir hier nicht näher eingehen können, an, dass bei Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor und so bei den meisten Elementen im freien Zustande zwei Atome zu einem zusammengesetzten Atome oder Molekül vereinigt seien, gerade so wie im Stickoxyd je ein Atom Stickstoff und ein Atom Sauerstoff im Chlorwassertoff ein Atom Chlor und ein Atom Wassertoff zu einem zusammengesetzten Atome oder Molekül verbunden sind. In dem Sinne nennt die Chemie die doppelten Atomgewichte dieser Elemente und die Atomgewichte der Verbindungen ihre Molekulargewichte. Wir können deshalb den oben abgeleiteten Satz auch dahin aussprechen, dass die specifischen Wärmen gleicher Volume bei constantem Volumen sich verhalten wie die im Moleküle vereinigte Atomzahl. Setzen wir demnach die specifische Wärme der Volumeinheit Wasserstoff gleich 1, so müssen die specifischen Wärmen der zweiatomigen einfachen oder zusammengesetzten Gase dieselben, der dreiatomigen gleich 1,5, der vieratomigen gleich 2, der $n$ atomigen gleich $\frac{n}{2}$ sein. In folgender Tabelle sind die beobachteten und so berechneten specifischen Wärmen gleicher Volume zusammengestellt.

| Namen der Gase | Atomistische Zusammensetzung | Specifische Wärme gleicher Volume | |
|---|---|---|---|
| | | beobachtet | berechnet |
| Wasserstoff . . . . . . . . . . | $H_2$ | 1 | 1 |
| Sauerstoff . . . . . . . . . . . | $O_2$ | 1,029 | 1 |
| Stickstoff . . . . . . . . . . . | $N_2$ | 0,995 | 1 |
| Chlor . . . . . . . . . . . . . | $Cl_2$ | 1,366 | 1 |
| Stickoxyd . . . . . . . . . . | $N\,O$ | 1,027 | 1 |
| Chlorwasserstoff . . . . . . . | $H\,Cl$ | 0,982 | 1 |
| Kohlenoxyd . . . . . . . . . | $C\,O$ | 1,008 | 1 |
| Stickoxydul . . . . . . . . . | $N_2\,O$ | 1,649 | 1,5 |
| Kohlensäure . . . . . . . . . | $C\,O_2$ | 1,569 | 1,5 |
| Schwefelwasserstoff . . . . . | $S\,H_2$ | 1,280 | 1,5 |
| Schweflige Säure . . . . . . | $S\,O_2$ | 1,620 | 1,5 |
| Ammoniak . . . . . . . . . . | $N\,H_3$ | 1,381 | 2 |
| Sumpfgas . . . . . . . . . . | $C\,H_4$ | 1,568 | 2,5 |
| Aethylen . . . . . . . . . . . | $C_2\,H_4$ | 1,949 | 2,5 |
| Chloräthyl . . . . . . . . . . | $C_2\,H_5\,Cl$ | 3,250 | 4 |

Auch hier tritt es wieder hervor, dass in manchen Fällen die beobachtete ecifische Wärme beträchtlich kleiner ist als die von der Theorie gegebene.

Dieser Umstand hat A. Naumann [1]) veranlasst, den Clausius'schen Satz von r Constanz der wahren Wärmecapacität fallen zu lassen, und in anderer eise die specifischen Wärmen der zusammengesetzten Gase zu berechnen, inm er näher auf die Wärmebewegung der Gase eingeht. Wie wir nach den ntwicklungen von Clausius im §. 37 sahen, besteht die Wärmebewegung in n Gasen nicht nur in einer fortschreitenden Bewegung der Moleküle, sondern ch in einer Bewegung der Bestandtheile, und wie wir damals zeigten, müssen e lebendigen Kräfte beider Bewegungen in einem constanten Verhältnisse einander stehen, und es ist nicht schwierig anzugeben, in welchem Verltnisse die einzelnen Bewegungen zu einander stehen.

Zunächst erhalten wir das Verhältniss zwischen der lebendigen Kraft der rtschreitenden Bewegung zu der ganzen im Gase vorhandenen lebendigen raft in folgender Weise [2]). Wie wir sahen, ist die lebendige Kraft, ler der Wärmeinhalt eines Gases der absoluten Temperatur proportional; ist mnach $H$ die gesammte in der Gewichtseinheit eines Gases bei der absoluten mperatur $T$ vorhandene lebendige Kraft, und $c$ die wahre Wärmecapacität s Gases, so ist

1) *A. Naumann*, Liebig's Ann. Bd. CLXII.
2) *Clausius*, Poggend. Ann. Bd. C. Abhandlungen etc. Abhdlg. XIV.

$$H = \frac{c}{A} \cdot T,$$

wo $A$ wie immer der Wärmewerth der Arbeitseinheit ist.

Füllt nun das Gas unter dem Drucke $p$ das Volumen $v$ aus, und erwärmen wir es um $dT$, wobei sein Volumen um $dv$ wächst, so ist die zuzuführende Wärmemenge

$$\frac{dQ}{A} = d\,H + p\,dv = \frac{c}{A} dT + p\,dv \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad a).$$

Setzen wir nun den Druck $p$ als constant voraus, so ist

$$p\,.\,v = \text{const.}\ T$$

nach dem vereinigten Gay-Lussac'schen und Mariotte'schen Gesetze; daraus folgt

$$p\,dv = \text{const.}\ dT$$

und indem wir in dieser Gleichung den Werth der Constanten aus der vorigen Gleichung abgeleitet einsetzen,

$$p\,dv = \frac{pv}{T} \cdot dT$$

oder

$$dv = \frac{v}{T} \cdot dT.$$

Bezeichnen wir nun die specifische Wärme bei constantem Drucke mit $c_p$, so wird die Gleichung $a$), wenn wir diesen Werth von $dv$ einsetzen,

$$\frac{c_p}{A}\, dT = \frac{c}{A}\, dT + \frac{p\,v}{T}\, dT$$

und daraus

$$\frac{c_p - c}{A} \cdot T = p\,v$$

oder

$$T = A\,\frac{pv}{c_p - c}$$

und setzen wir diesen Ausdruck für $T$ in die Gleichung für $H$, so wird

$$H = \frac{c}{c_p - c} \cdot p\,v.$$

Für die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung erhielten wir §. 37, wenn $n$ die Zahl der in der Gewichtseinheit enthaltenen Moleküle, $u$ deren Geschwindigkeit, $m$ deren Masse ist,

$$K = \frac{1}{2}\,n\,m\,u^2 = \frac{3}{2}\,p\,v,$$

somit für das Verhältniss der gesammten lebendigen Kraft zu derjenigen der fortschreitenden Bewegung

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}\frac{c_p - c}{c} = \frac{3}{2}\frac{\gamma' - \gamma}{\gamma},$$

nn wir mit $\gamma'$ und $\gamma$ die specifischen Wärmen für gleiche Volume bezeichn, deren Differenz nach §. 49 gleich 0,06902 ist, wofür wir indess jetzt htiger nach Correction unseres Werthes für $A$ einsetzen 0,06806.

Da das Verhältniss $\frac{K}{H}$, wie auch dieser Werth ergibt, von der Temperatur s Gases unabhängig ist, so folgt unmittelbar, dass auch dasselbe Verhältniss stehen muss zwischen der Wärmemenge, welche bei der Temperaturerhöhung 1 1° zur Vermehrung der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung rwandt wird und der specifischen Wärme bei constantem Volumen. Beichnen wir demnach die Wärmemenge, welche zur Vermehrung der lebengen Kraft der Bewegung der in der Volumeinheit vorhandenen Moleküle braucht wird, mit $\mu$, so wird

$$\frac{\mu}{\gamma} = \frac{3}{2}\frac{(\gamma' - \gamma)}{\gamma}$$

ler auch

$$\mu = \frac{3}{2}(\gamma' - \gamma),$$

s heisst die Wärmemenge, welche zur Vermehrung der lebendigen Kraft r fortschreitenden Bewegung der in der Volumeinheit des Gases vorhandenen lekülle bei Temperaturerhöhung um 1° verbraucht wird, ist gleich dem derthalbfachen der zur Ausdehnung verbrauchten Wärme.

Für die zur Vermehrung der lebendigen Kraft der Bewegung der Bendtheile erforderliche Wärmemenge macht nun Naumann die Annahme, s sie der Anzahl der im Molekül vereinigten Atome proportional sei, o dass

$$\gamma - \mu = n \, . \, a,$$

nn $n$ die Atomzahl und $a$ eine Constante bedeutet. Indem er dann aus den 1 Regnault gegebenen Werthen für die specifischen Wärmen gleicher, der wichtseinheit Luft entsprechender Volume die Werthe $\gamma - \mu$ berechnet, det er im Mittel für $a$ die Zahl 0,034, also da $\gamma' - \gamma = 0{,}06805$ ist,

$$a = \frac{\gamma' - \gamma}{2}$$

d indem er diesen Werth für $a$ einsetzt, wird

$$\gamma = (n + 3)\frac{\gamma' - \gamma}{2}$$

d schliesslich für die specifischen Wärmen bei constantem Drucke $\gamma'$

$$\gamma' = \gamma + \gamma' - \gamma = (n + 5)\frac{\gamma' - \gamma}{2}.$$

In folgender Tabelle sind die von Naumann hiernach berechneten specichen Wärmen mit den von Regnault beobachteten zusammengestellt.

| Namen der Gase | Atomistische Zusammensetzung | Specifische Wärmen gleicher Volume bei constantem Druck | | Differenz |
|---|---|---|---|---|
| | | beobachtet | berechnet | |
| Sauerstoff . . . . . | $O_2$ | 0,24049 | 0,238 | 0,0025 |
| Stickstoff . . . . . . | $N_2$ | 0,23651 | — | — 0,0015 |
| Wasserstoff . . . . | $H_2$ | 0,23590 | — | — 0,0029 |
| Chlor . . . . . . . . | $Cl_2$ | 0,29642 | — | 0,0584 |
| Stickoxyd . . . . . | $NO$ | 0,24063 | — | 0,0026 |
| Chlorwasserstoff . . | $HCl$ | 0,23328 | — | — 0,0048 |
| Kohlenoxyd . . . . | $CO$ | 0,23760 | — | — 0,0004 |
| Stickoxydul . . . . | $N_2O$ | 0,34470 | 0,272 | 0,0727 |
| Kohlensäure . . . . | $CO_2$ | 0,33068 | — | 0,0586 |
| Schwefelwasserstoff | $SH_2$ | 0,28570 | — | 0,0137 |
| Schweflige Säure . . | $SO_2$ | 0,34137 | — | 0,0693 |
| Ammoniak . . . . . | $NH_3$ | 0,29963 | 0,306 | — 0,0064 |
| Sumpfgas . . . . . | $CH_4$ | 0,32772 | 0,340 | — 0,0123 |
| Aethylen . . . . . . | $C_2H_4$ | 0,39070 | 0,374 | 0,0167 |
| Chloräthyl . . . . . | $C_2H_5Cl$ | 0,60961 | 0,442 | 0,1676 |

Die Naumann'sche Berechnung kommt allerdings gerade in den Fällen, in welchen der Clausius'sche Satz die specifischen Wärmen zu gross liefert, den beobachteten Zahlen näher, und die Unterschiede besonders nach dieser Seite sind nicht zu gross, als dass man sie nicht durch die Beobachtungsfehler erklären könnte. Die Abweichungen nach der andern Seite sind jedoch wohl zu gross, als dass man sie durch die innere Arbeit bei den Gasen erklären dürfte; jedenfalls ist die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung nicht gross genug, um auf Grund derselben den Clausius'schen Satz von der Constanz der wahren Wärmecapacitäten fallen zu lassen.

# Fünftes Kapitel.

## Veränderung des Aggregatzustandes durch die Wärme.

### §. 56.

**Schmelzen der festen und Erstarren der flüssigen Körper.** Wir haben bisher von den Wirkungen, welche die Wärme in den Körpern, in welche sie eintritt, ausübt, im wesentlichen nur eine betrachtet, nämlich die Aenderung des Volumens; das ist indess nicht die einzige Wirkung der Wärme; wenn man einen festen Körper hinreichend weit erwärmt, so zeigt sich noch eine andere Wirkung der Wärme, der Körper hört auf fest zu sein, er geht in den flüssigen Aggregatzustand über.

Hiervon machen wahrscheinlich nur solche Körper eine Ausnahme, welche, viele organische Substanzen, in Folge ihrer Erwärmung eine Aenderung ɪr chemischen Zusammensetzung erleiden.

Die Temperatur, bei welcher ein bestimmter Körper seinen Aggregattand ändert, ist, wie wir schon mehrfach zu erwähnen Gelegenheit hatten, ɜ ganz bestimmte, wie z. B. das Wasser unter gewöhnlichen Umständen aer bei der Temperatur 0° aus dem festen in den flüssigen Zustand übert. Wir waren gerade dadurch im Stande, den einen der festen Punkte erer Thermometerskala zu bestimmen. Gleiches gilt für alle übrigen Kör-, sie schmelzen bei einer ganz bestimmten, für die Substanz, aus der sie tehen, charakteristischen Temperatur, so zwar, dass in einigen Fällen die melztemperatur ein Erkennungszeichen für die betreffenden Substanzen ist.

Die Schmelztemperaturen der verschiedenen Körper liegen zwischen den testen Grenzen, einige werden schon bei sehr niedrigen Temperaturen flüssig, das Quecksilber, Brom u. a. m.; andere bedürfen eines sehr hohen Hitzdes, um in den flüssigen Zustand übergeführt zu werden, wie das Eisen, d und die Mehrzahl der Metalle und Mineralien. Eine grosse Anzahl der-)en galt lange Zeit für unschmelzbar, indess in der neuern Zeit sind meh-ɜ derselben, welche früher für die unschmelzbarsten galten, geschmolzen :den. So hat H. Deville das Platin im Knallgasgebläse und später sogar gut ziehenden Kohlenöfen geschmolzen, Hare im Knallgasgebläse Rhodium l Iridium flüssig gemacht; Gaudin hat mehrere der strengflüssigsten Mineen, wie Quarz und Kalk zum Schmelzen gebracht, Despretz im galvanien Strom Silicium, Bor, Titan und Molybdän geschmolzen. Ja Letzterer t sogar an[1]), dass es ihm mit einer Säule von 500 bis 600 Bunsen'schen menten gelungen wäre, die Kohle dem Schmelzen nahe zu bringen. Die ıle wurde zu dem Ende in mit Stickstoff gefüllte Gefässe gebracht, um das :brennen der Kohle zu hindern; sie soll dann weich geworden sein und ı gekrümmt haben, ja es sollen sich sogar in den Gefässen deutlich gemolzene Kügelchen gezeigt haben. Wir sind darnach zu der Annahme behtigt, dass alle Körper geschmolzen werden können, wenn wir nur die hige Hitze zu erzeugen im Stande sind.

Dem Schmelzen der festen Körper ist das Erstarren der flüssigen Körper ade entgegengesetzt; wie das Schmelzen der festen Körper durch eine hinglich grosse Zufuhr, so tritt das Erstarren der flüssigen Körper durch ɜ hinlängliche Abnahme der Wärme ein. Die Erstarrungstemperatur ist aso eine vollkommen feste, als die Schmelztemperatur, ja sie ist für eine dieselbe Substanz mit letzterer identisch dieselbe. Das Eis schmilzt bei 0°, cann in höhern Temperaturen nicht mehr fest sein, ebenso gefriert das ɜser im allgemeinen bei 0°, es kann unter gewöhnlichen Umständen in ıperaturen unter 0° nicht mehr flüssig sein. Es ergibt sich das allgemein

1) *Despretz*, Comptes Rendus. T. XXVIII u. XXIX.

aus der Definition der Schmelztemperatur als jener, bei welcher ein Körper flüssig wird; wird die Natur einer Substanz durch Schmelzen nicht geändert, so muss sie auch bei derselben Temperatur wieder fest werden, weil sonst der Körper unterhalb der Schmelztemperatur schon flüssig wäre. Als Gefriertemperatur bezeichnen wir dann jene, welche das Thermometer in der Flüssigkeit zeigt, wenn die Erstarrung anfängt oder angefangen hat [1]).

Es ist nämlich wohl möglich, eine Flüssigkeit unter den Gefrierpunkt zu erkalten, ohne dass sie fest wird, im Momente des Festwerdens steigt dann aber die Temperatur immer bis zu derjenigen, welche soeben als Erstarrungstemperatur definirt worden ist. Der Erste, welcher diese Beobachtung machte, war Fahrenheit. Er hatte eine Glaskugel, an welcher sich ein enges Rohr befand, mit Wasser gefüllt, dasselbe bis zum Kochen des Wassers erhitzt und während das Wasser kochte zugeschmolzen; er fand, als der Apparat bis auf — 10° C. erkaltet war, dass das Wasser noch flüssig geblieben war. Als aber die Spitze des Rohres abgebrochen wurde, erfüllte sich plötzlich die ganze Kugel mit Eis. In einem andern Falle trat das plötzliche Eisbilden nach einer Temperaturerniedrigung auf — 10° C. bereits ein, als die Kugel zufällig erschüttert wurde, ein Beweis, dass nicht das Eindringen der Luft in dem ersten Falle, sondern die mit dem Abbrechen der Spitze verbundene Erschütterung die plötzliche Eisbildung veranlasst hatte. Seitdem wurde die Beobachtung vielfach und von Vielen gemacht [2]), dass wenn man das Wasser vor jeder Erschütterung bewahrt und ruhig erkalten lässt, dasselbe noch weit unter dem Gefrierpunkte flüssig erhalten werden kann, die geringste Erschütterung aber, oder noch besser, die Berührung desselben mit einem Eisstücke bewirkt das plötzliche Gefrieren der ganzen Wassermasse. Gay-Lussac hat in einem Reagenzgläschen das Wasser mit einer dünnen Oelschicht bedeckt und beim ruhigen Erkalten die Temperatur bis auf — 12° C. gebracht, ohne dass das Wasser gefror, und Despretz ist es sogar gelungen, in Thermometern das Wasser bis zu — 20° C. flüssig zu erhalten. Immer aber tritt dann ein plötzliches Erstarren der ganzen Wassermasse ein, sobald man das Wasser mit einem fremden Körper berührt.

Aehnliche Beobachtungen hat man bei andern geschmolzenen Körpern gemacht, so beim Phosphor, der bei 44° C. seinen Schmelzpunkt hat; man kann ihn bei vorsichtiger Abkühlung bis gegen 24° flüssig erhalten; ebenso beim Schwefel, den man, obwohl er schon bei der Temperatur 110° erstarrt, in Temperaturen, die nicht viel über 20° C. bei ruhigem Abkühlen noch flüssig erhalten kann.

Eine Erklärung dieser Erscheinung zu geben ist man noch nicht im Stande, besonders seitdem Despretz [3]) gefunden hat, dass man durch sehr

1) *Despretz,* Comptes Rendus. T. II. Poggend. Ann. Bd. XLI.
2) Gehler's Wörterbuch. II. Aufl. Bd. III. Artikel Eis.
3) *Despretz,* Comptes Rendus. T. II. Poggend. Ann. Bd. XLI.

lebhafte Bewegung einer Flüssigkeit ebenfalls bewirken kann, dass sie weit unter der Erstarrungstemperatur noch flüssig bleibt. Früher glaubte man, dass in der vollkommen ruhenden Flüssigkeit sich die dem flüssigen Zustande entsprechende Gleichgewichtslage der Moleküle erhalte und dass es in Temperaturen, welche dem Gefrierpunkte nahe sind, eines äussern Anstosses bedürfe, damit die Moleküle sich anders und zwar so gruppiren, dass der Körper fest werde. Diese Ansicht, die im Grunde genommen jedoch nur eine Umschreibung der früher beobachteten Thatsachen war, ist durch die erwähnte Beobachtung von Despretz unhaltbar geworden.

Durch diese eigenthümliche Erscheinung wird indess unsere vorhin ausgesprochene Behauptung, dass der Erstarrungspunkt und Schmelzpunkt einer Flüssigkeit derselbe sei, nicht umgestossen, wenn wir die gegebene Definition der Gefriertemperatur festhalten, als jene, welche ein Thermometer in einer Flüssigkeit zeigt, welche zu erstarren beginnt. Denn bei allen diesen anomalen Erkaltungen der Flüssigkeiten zeigt sich stets, wie zuerst De Luc beobachtete, dass sobald die Flüssigkeit anfängt zu erstarren, ein in dieselbe eingetauchtes Thermometer bis zu jener Temperatur steigt, bei welcher diese Substanz aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht. De Luc erhielt Wasser mehrere Tage lang auf einer Temperatur von — $6^0,5$ C. und brachte es dann durch ein eingetauchtes Eisstück zum Frieren, sofort stieg auch ein in der Flüssigkeit befindliches Thermometer auf $0^0$ und blieb dort, bis alles Wasser fest geworden war. Dann erst kühlte es sich wieder ab [1]).

Ebenso wie man alle festen Körper bei hinreichend gesteigerter Temperatur flüssig machen kann, lassen sich alle Flüssigkeiten bei hinreichender Abkühlung in feste Körper verwandeln. Es ist zwar noch nicht gelungen, alle Flüssigkeiten zum Gefrieren zu bringen, da indess die Anzahl der nicht gefrierenden immer kleiner geworden ist, je niedrigere Kältegrade wir zu erzeugen im Stande sind, so sind wir zu dem Schlusse berechtigt, dass wir auch jene Flüssigkeiten zum Gefrieren bringen könnten, bei denen es bis jetzt noch nicht gelungen ist, wenn wir im Stande wären, die Temperaturen hinlänglich zu erniedrigen.

Wir lassen hier eine Reihe von Schmelztemperaturen folgen, wobei wir bemerken, dass die höhern Temperaturen von Pouillet [2]) mit einem Luftthermometer bestimmt sind, dessen Gefäss aus Platin bestand. Pouillet beobachtete direkt die Ausdehnung der im Gefäss enthaltenen Luft und berechnete mit dem bekannten Ausdehnungscoefficienten der Luft aus der beobachteten Ausdehnung die Temperatur, bei welcher die Körper flüssig wurden.

1) *De Luc,* Idées sur la Météorologie. I. §. 207.

2) *Pouillet,* Comptes Rendus. T. II. Poggend. Ann. Bd. XXXIX.

**Tabelle der Schmelzpunkte einiger Körper.**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Schmiedeeisen | 1600° C. | Natrium | 95°,6 C. |
| Stahl | 1400 — 1300 | Kalium | 62°,5 |
| Gusseisen, graues | 1200 — 1100 | Phosphor | 44 |
| „ weisses | 1100 — 1050 | Stearinsäure | 70 |
| Gold, reines | 1200 | Wachs, weisses | 68 |
| Kupfer | 1090 | Wachs, gelbes | 61 |
| Silber | 1000 | Talg | 40 |
| Cadmium | 500 | Wallrath | 47°,7 |
| Antimon | 425 | Paraffin | 46°,3 |
| Zink | 423 | Butter | 32 |
| Blei | 334 | Olivenöl | 5 |
| Wismuth | 270 | Rüböl | 1 |
| Zinn | 235 | Eis | 0 |
| Schwefel | 115 | Mandelöl, fein | — 9 |
| Jod | 114 | Terpentinöl, rectif. | — 27 |
| Selen | 217 | Brom | — 25 |
| | | Quecksilber | — 39 |

§. 57.

**Volumänderungen der Körper beim Schmelzen.** Die Ueberführung der festen Körper in den flüssigen Zustand bringt, da die Cohäsion im letztern beträchtlich kleiner ist als im erstern, jedenfalls eine Lockerung in dem Zusammenhange der Moleküle mit sich. Es fragt sich deshalb, ob dieser Lockerung entsprechend auch eine Volumänderung beim Schmelzen der Körper eintritt, und ob bei der weitern Erwärmung des geschmolzenen Körpers die Ausdehnung eine andere ist als im festen Zustande.

Was zunächst die Volumänderung im Momente des Schmelzens anlangt, so nahm man stets eine Vergrösserung des Volumens als die Regel an, als eine Ausnahme von dieser Regel wurde aber sofort das Wasser erkannt, da man wahrnahm, dass das Eis specifisch leichter ist als das Wasser. Zugleich zeigten viele Erfahrungen, mit welcher Gewalt das Wasser beim Gefrieren sich ausdehnt, indem das gefrierende Wasser die Gefässe, in denen es eingeschlossen ist, zu zersprengen vermag. Aeltere Erfahrungen bestätigten ein ähnliches Verhalten für Gusseisen und Wismuth, indem festes Gusseisen auf geschmolzenem schwimmt, und indem geschmolzenes Wismuth beim Erstarren eine convexe Oberfläche annimmt und über dieser selbst warzenförmige Erhöhungen von beim Erstarren herausgetriebenem Wismuth entstehen. Für das Antimon machten ähnliche Beobachtungen Ausdehnen beim Erstarren wahrscheinlich [1]).

1) Man sehe *Kopp*, Liebig's Ann. Bd. XCIII.

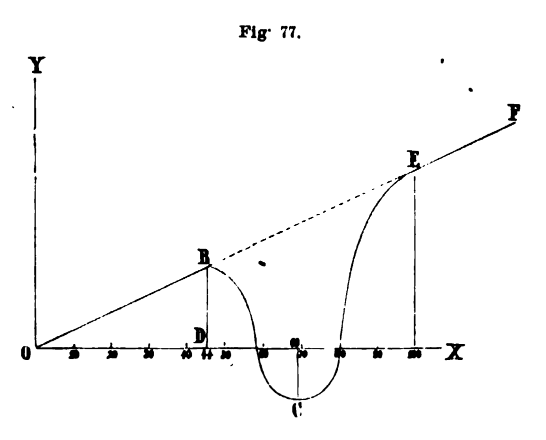
Der Erste, welcher genauere Untersuchungen nach der Richtung anstellte, war G. A. Ermann[1]). Er untersuchte die Ausdehnung des Eises, des Wassers und bestimmte aus der Vergleichung der specifischen Gewichte beider die Zusammenziehung des Wassers beim Schmelzen. Er fand, dass sich das Eis viel stärker ausdehnt als das Wasser, der mittlere Ausdehnungscoefficient desselben ist 0,000037 für $1^0$ C. Im Momente des Schmelzens zieht sich das Wasser plötzlich zusammen, so dass das Volumen des Wassers bei $0^0$ nur ungefähr 0,9 desjenigen des Eises bei $0^0$ ist. Dann zieht sich das Wasser noch, wie wir wissen, bis gegen $4^0$ zusammen, dehnt sich dann, anfangs fast ebenso rasch als das Eis, später jedoch viel langsamer aus.

Die Ausdehnung des Phorphors beobachtete Ermann, indem er das specifische Gewicht desselben bei verschiedenen Temperaturen über und unter dem Schmelzpunkte im Wasser, und diejenige des Rose'schen Metallgemisches, indem er in gleicher Weise dessen specifisches Gewicht in Olivenöl bestimmte. Der Phosphor dehnt sich nach diesen Versuchen im flüssigen Zustande stärker aus als im festen, und bei dem Schmelzen tritt eine plötzliche Volumzunahme ein. Das auffallendste Verhalten zeigte indess das Rose'sche Metallgemisch, welches nach Ermann bei $93^0,7$ flüssig wird. Bis gegen $44^0$ dehnt es sich regelmässig aus, sein Volumen $v_t$ ist gegeben durch

$$v_t = v_0\,(1 + \alpha\, t).$$

Die Volumzunahme $v_0 \,.\, \alpha \,.\, t$ lässt sich somit bis zu dieser Temperatur durch eine gerade Linie $OB$ (Fig. 77) darstellen. Die entsprechenden Temperaturen sind als Längen, auf der Axe $OX$ aufgetragen, und der senkrechte Abstand der Linie $OB$ von $OX$ gibt die den Temperaturen entsprechende Volumzunahme; so gibt z. B. die Senkrechte $BD$ die Volumzunahme bei der Erwärmung von $0^0$ bis $44^0$.

Fig. 77.




Bei weiterm Erwärmen zieht sich dann das Metall zusammen und erreicht bei fast $69^0$ ein Maximum der Dichtigkeit, sein Volumen ist dann kleiner als bei der Temperatur $0^0$. Die krumme Linie $BC$ stellt die Volumänderungen zwischen $44^0$ und $69^0$ dar. Von da an dehnt sich das Metall wieder sehr rasch aus und erreicht nach der Schmelzung ein Volumen, welches ebenso gross ist, als hätte es sich bis zu dieser Temperatur regelmässig und ebenso ausgedehnt, wie zwischen $0^0$

1) *G. A. Ermann*, Poggend. Ann. Bd. IX.

und 44°. Auch bei fernerer Erwärmung dehnt sich das flüssige Metall gerade so aus wie das feste, sein Volumen bei der Temperatur $t$ wird wieder durch dieselbe Gleichung

$$v_t = v_0\,(1 + \alpha\,t)$$

bestimmt; die Volumänderungen werden also wieder durch eine gerade Linie $EF$ dargestellt, welche einfach die Verlängerung der geraden Linie $OB$ ist, welche die Volumänderungen zwischen 0° und 44° darstellte.

Das Rose'sche Metallgemisch dehnt sich also mit Ausnahme jener anomalen Contraction unterhalb und oberhalb des Schmelzpunktes ganz regelmässig aus.

In neuerer Zeit hat Kopp diese Fragen in ausgedehnter Weise untersucht, seine Methode war eine andere, und bei der grossen Sorgfalt, welche dieser Physiker allen Einzelnheiten zuwandte, genauer als die frühere[1]).

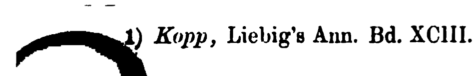
Ein Glascylinder $A$ (Fig. 78), ungefähr von der Grösse eines gewöhnlichen Reagenzgläschens, wurde an dem einen Ende vor der Lampe rund zugeblasen und an dem andern etwas zusammenfallen gelassen, so dass ein eingesetzter Kork durch die Verengerung etwas zusammengeschnürt wurde. In diesen Cylinder wurde mit Hülfe eines durchbohrten Korkes eine an beiden Seiten offene calibrirte Glasröhre $B$ luftdicht eingesetzt. Die Röhre $B$ war getheilt und der zwischen zwei Theilstrichen enthaltene Rauminhalt bestimmt worden. Da die Röhren mit Flüssigkeiten gefüllt werden sollten, so war der Kork dadurch wasserdicht gemacht worden, dass er erst mit Wasser durchfeuchtet und dann in Oel gesetzt war, welches über 100° erhitzt worden war. Es tritt dann das Oel durch den ganzen Kork an die Stelle des verdampfenden Wassers und macht ihn undurchdringlich für Wasser.

Fig. 78.

B

A

In den Glascylinder $A$, dessen Gewicht bekannt war, wurde nun zunächst ein kleiner Cylinder $c$ eingesetzt, welcher den, in Form eines Cylinders gegossenen, zu untersuchenden Körper enthielt. Das Gewicht des Cylinders $c$, sowie dasjenige des Körpers war ebenfalls bestimmt. Dann wurde der Cylinder $A$ mit einer Flüssigkeit angefüllt, dessen Ausdehnung vorher untersucht war, Wasser, Terpentinöl oder Olivenöl. Dann wurde die Röhre $B$ mit dem Kork eingesetzt. Von der dann in die Röhre $B$ eindringenden Flüssigkeit wurde mit einer Saugpipette, welche in einem Glasfaden endigte, so viel fortgenommen, dass dieselbe bis zu dem Nullpunkte der Theilung in der Röhre reichte, während der ganze Apparat in ein Bad von constanter Temperatur tauchte. Der Apparat wurde dann wieder gewogen, und da man das Gewicht der Röhre $B$ mit dem Pfropfen kannte, so das Gewicht der in dem Apparate enthaltenen Flüssigkeit bestimmt. Man wusste somit, wieviel Flüssigkeit, Glas und von dem zu untersuchenden Körper der Apparat dem Ge-



1) *Kopp*, Liebig's Ann. Bd. XCIII.

wichte nach enthielt. Da nun von allen diesen Substanzen das specifische Gewicht bestimmt war, so liess sich daraus das Volumen der Flüssigkeit, des Glases (des Cylinders $c$) und des zu untersuchenden Körpers im Cylinder $c$ bestimmen.

Wird nun der Apparat erwärmt, so dehnt sich die Flüssigkeit sowie der Cylinder $c$ mit dem eingeschlossenen Körper aus, und den Ueberschuss dieser sämmtlichen Ausdehnungen über die Ausdehnung des Cylinders $A$ beobachtet man in der Messröhre $B$. Da man nun die Ausdehnung der Glascylinder $A$ und $c$, sowie diejenige der Flüssigkeit kennt, so kann man daraus jene des zu untersuchenden Körpers berechnen, in derselben Weise, wie wir die Ausdehnung der Körper nach der Dulong'schen Methode bestimmten, mit welcher diese im Princip übereinstimmt.

Zu den Versuchen wurde dann der ganze Apparat in ein kleines Oelbad eingesenkt, so dass nur die Messröhre daraus hervorsah. Das Oelbad wurde durch eine untergesetzte Spirituslampe erhitzt, und die Temperatur durch Veränderung der Flamme regulirt. Mit dem Apparate tauchte zugleich in das Bad ein Thermometer, dessen feste Punkte und Skala corrigirt waren.

Wie man sieht, ist diese Methode ganz vorzüglich geeignet, um den Gang der Ausdehnung durch die verschiedenen Temperaturen zu verfolgen, indem nur eine gleichzeitige Beobachtung des Thermometers und des Standes der Flüssigkeit in der Messröhre erforderlich ist, um das Volum des zu untersuchenden Körpers zu bestimmen. Zugleich lässt sich hier mit der grössten Genauigkeit die Volumänderung beim Schmelzen bestimmen, indem man den Apparat zunächst bis unmittelbar unter den beobachteten Schmelzpunkt erwärmt und dann bis unmittelbar über denselben, und beidemale das Volumen der Flüssigkeit in der Messröhre beobachtet. Um indess mit noch grösserer Sicherheit die Volumänderung beim Schmelzen zu bestimmen, verfuhr Kopp so, dass er die Ausdehnung des festen Körpers bis möglichst nahe zum Schmelzpunkte untersuchte und aus den Beobachtungen eine Interpolationsformel bestimmte, welche dann das Volumen der festen Körper bei der Schmelztemperatur zu berechnen gestattete. Das Gleiche geschah mit der Substanz im flüssigen Zustande, und die Differenz der aus beiden Formeln für die Schmelztemperatur berechneten Werthe gab dann die durch das Schmelzen eingetretene Volumänderung.

Wir theilen von Kopp's Resultaten hier folgende mit. Die Untersuchung des Phosphor ergab im wesentlichen die schon von Ermann erhaltenen Resultate. Der Phosphor dehnt sich bis zur Schmelztemperatur regelmässig aus, erfährt dann eine plötzliche Ausdehnung von 3,43 Procent und dehnt sich dann wieder regelmässig, aber stärker aus als im festen Zustande. Ist das Volumen des Phosphors bei $0^0$ gleich 1, so ist es bei $t^0$ bis $44^0$

$$v = 1 + 0{,}000383\, t \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{I}),$$

also bei $44^0$ gleich 1,01685. Da nun durch das Schmelzen eine Ausdehnung um 3,43 $^0/_0$ stattfindet, so ist das Volumen des flüssigen Phosphors bei $44^0$

gleich 1,01685 . 1,0343 = 1,05173. Die Ausdehnung des flüssigen Phosphors ist dann, wenn das Volumen bei 44° gleich 1 gesetzt wird, bei einer Temperaturerhöhung um $\delta$ Grade

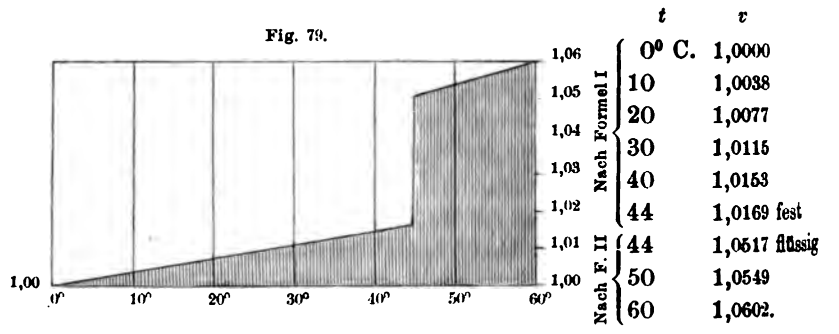
$$v = 1 + 0,000506\,\delta,$$

oder das Volumen des festen Phosphors bei 0° als 1 gesetzt

$$v = 1,05173 + 0,000532\,\delta \;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\; \text{II}).$$

Darnach erhält man für die Volumina des Phosphors folgende Werthe, welche Fig. 79 darstellt.

Fig. 79.




| | $t$ | $v$ | |
|---|---|---|---|
| Nach Formel I | 0° C. | 1,0000 | |
| | 10 | 1,0038 | |
| | 20 | 1,0077 | |
| | 30 | 1,0115 | |
| | 40 | 1,0153 | |
| | 44 | 1,0169 | fest |
| Nach F. II | 44 | 1,0517 | flüssig |
| | 50 | 1,0549 | |
| | 60 | 1,0602. | |

Ein anderes Verhalten als der Phosphor zeigt der Schwefel, derselbe zeigt zwar auch beim Schmelzen eine plötzliche Volumvergrösserung, indess nimmt schon nahe der Schmelztemperatur die Ausdehnung sehr rasch zu. Die Ausdehnung des flüssigen Schwefels dagegen kann als der Temperatur proportional gesetzt werden. Bis zur Temperatur 78° findet Kopp die Ausdehnung durch folgende Gleichung dargestellt; ist das Volumen bei 0° gleich 1, so ist es bei $t^0$

$$v = 1 + 0,00010458\,t + 0,0000026588\,t^2 - 0,00000001467\,t^3.$$

Für die Temperaturen zwischen 78° und dem Schmelzpunkte, welchen Kopp bei 115° findet, ist das Volumen bei $d$ Graden über 78°

$$v = 1,01737 - 0,0008526\,d^2 + 0,000080157\,d^3 \;.\;.\; \text{II})$$

Die Ausdehnung des Schwefels im flüssigen Zustande für $\delta^0$ über dem Schmelzpunkte findet Kopp dargestellt durch

$$v = 1,1504 + 0,000527\,\delta.$$

Setzen wir in dieser Gleichung $\delta = 0$, so erhalten wir für das Volumen des flüssigen Schwefels bei der Schmelztemperatur

$$v = 1,1504,$$

wenn dasjenige des festen bei 0° als 1 gesetzt wird. Gleichung II) gibt das des festen Schwefels bei der Temperatur 115°, wenn wir $d = 37$ setzen,

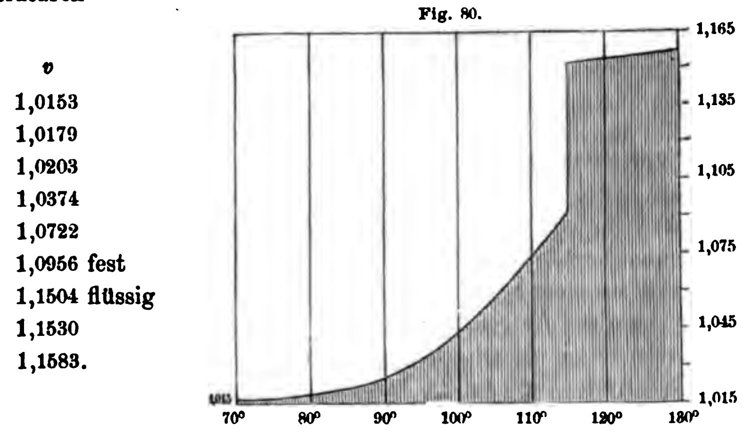
$$v = 1,0956.$$

Die Ausdehnung beim Schmelzen beträgt demnach fünf Procent. Fig. 80 stellt den hiernach berechneten Gang der Ausdehnung zwischen 70° und 130°

e Volumina des Schwefels auf dasjenige bei $0^0$ als 1 bezogen sind bei
ıperaturen

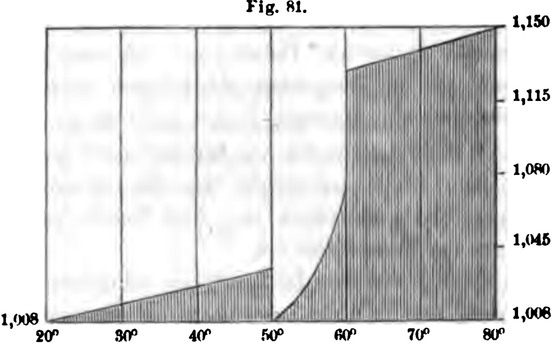
| $v$ |
|---|
| 1,0153 |
| 1,0179 |
| 1,0203 |
| 1,0374 |
| 1,0722 |
| 1,0956 fest |
| 1,1504 flüssig |
| 1,1530 |
| 1,1583. |

Fig. 80.




ıchs zeigt beim Schmelzen keine plötzliche Ausdehnung, die bedeu-
ɔlumvergrösserung, welche geschmolzenes Bienenwachs zeigt, kommt
f die starke Ausdehnung vor dem Schmelzen. Sonst zeigten alle von
ntersuchten Substanzen eine plötzliche beim Schmelzen eintretende
ıung, welche entweder durch ein rasches Wachsen der Ausdehnung
tet wurde, Stearinsäure, Chlorcalcium, oder nicht, phosphorsaures
erschwefligsaures Natron. Sehr eigenthümlich verhielt sich Stearin.
ı dehnt sich bis $50^0$ ganz regelmässig aus (Fig. 81) von dem Volume 1
'olumen 1,038. Bei
ɛt es dann plötz-
las Volumen 1,0076
nt sich dann bis
rasch auf das Vo-
,0759 aus. Bei $60^0$
s Stearin flüssig
ımt während des
ens das Volumen
. Von da an dehnt
lann wieder regel-
us und hat bei $80^0$
ımen 1,1501. Das eigenthümliche Zusammensintern des Stearins bei
seinen Grund darin, dass es bei dauerndem Erwärmen bei dieser
ıtur in eine andere die sogenannte zweite Modification übergeht, welche
st als die erste Modification.

Fig. 81.




ı gleiche Methode wandte Kopp auch an, um die Volumvergrösserung
ısers beim Gefrieren zu beobachten. Er liess zu dem Ende in seinem
·pentinöl gefüllten Apparate eine gemessene Quantität Wasser ge-
indem er den ganzen Apparat in eine Kältemischung von gestossenem

Eis und Kochsalz einsenkte. Er fand als Mittel aus zwei Versuchsreihen, dass 1 Cubikcentimeter Wasser beim Gefrieren 1,102 Cubikcentimeter Eis von 0° gab. Ein Volumen Eis gibt somit 0,908 Volumen Wasser, so dass in der That die Dichtigkeit des Eises bei 0° fast genau 0,9, derjenigen des Wassers ist.

## §. 58.

**Wärmeverbrauch beim Schmelzen.** Beim Uebergang der Körper aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand tritt, wie wir schon mehrfach hervorhoben, eine Aenderung in der Lagerung der Moleküle ein, und zwar werden nach unserer §. 37 gegebenen Definition des flüssigen Zustandes die Moleküle aus einer Lage, in welcher sie durch die gegenseitige Wirkung der Molekularkräfte festgehalten werden, in eine solche Lage geführt, dass sie sich freier neben einander bewegen können. Bei dieser Umlagerung müssen also die Kräfte, welche die Moleküle in einer gewissen Gleichgewichtslage halten, überwunden werden. Es muss somit beim Schmelzen eines Körpers innere Arbeit geleistet werden; zu dieser innern Arbeit tritt dann noch eine je nach Volumänderung beim Schmelzen grössere oder geringere äussere Arbeit. Diese Arbeit wird bei dem Schmelzen von der Wärme geleistet, es muss somit eine dieser Arbeit entsprechende Wärmemenge beim Schmelzen verschwinden.

Dass in der That beim Schmelzen eine gewisse Wärmemenge verschwindet, ergibt sich unmittelbar aus einer nähern Betrachtung des Schmelzungsvorganges. Wenn man einen festen Körper bis zur Schmelztemperatur erwärmt hat, so wird er nicht plötzlich seiner ganzen Masse nach flüssig, sondern er schmilzt nach und nach, und braucht zum Schmelzen um so mehr Zeit, je grösser bei gleicher Feuerung seine Masse, oder je schwächer bei gleicher Masse das Feuer ist. Dabei zeigt sich dann aber, wenn man während des Schmelzens die Temperatur des Körpers beobachtet, dass dieselbe trotz des fortdauernd unterhaltenen Feuers nicht steigt, so lange nicht der Körper vollständig flüssig geworden ist. Sie bleibt während des Schmelzens constant und zwar jene, welche wir als die Schmelztemperatur bezeichneten. Erst wenn der Körper flüssig geworden ist, tritt bei fortgesetzter Erwärmung wieder ein Steigen der Temperatur ein.

Diese zuerst von De Luc[1]) am schmelzenden Eise beobachtete Thatsache beweist, dass es nicht ausreichend ist, um einen Körper zu schmelzen, dass man ihn bis auf die Schmelztemperatur erwärmt, sondern dass dem bis zu jener Temperatur erwärmten Körper noch eine gewisse Quantität Wärme hinzugefügt werden muss, um die Arbeit, welche die Ueberführung in den zweiten Aggregatzustand bedingt, zu leisten. Da diese Wärme keine Temperaturerhöhung bewirkt, so nahm man früher an, dass sie im Innern des Körpers verborgen sei, man nannte sie deshalb gebundene oder latente Wärme, eine Bezeichnung, welche man auch jetzt noch beibehalten hat, trotzdem unserer

1) *De Luc.* Man sehe: Fischer, Geschichte der Physik. Bd. VII. p. 363.

Anschauung von dem Vorgange der Schmelzung diese Bezeichnungsweise wenig entspricht. Clausius hat deshalb vorgeschlagen, die verbrauchte Wärme als Werkwärme der Schmelzung oder kurz als Schmelzungswärme zu bezeichnen. Wir wollen diese letztere Bezeichnungsweise annehmen.

Man kann diesen Verbrauch von Wärme beim Schmelzen noch durch einen andern zuerst von Black [1]) angestellten Versuch beweisen. Wenn man ein Kilogramm fein zerstossenes Eis, welches genau die Temperatur $0^0$ hat, und ein Kilogramm Wasser, welches eine Temperatur von $80^0$ hat, zusammenschüttet, und diese Mischung gehörig umrührt, so wird das Eis vollständig flüssig. Hat man den Versuch vorsichtig angestellt, so ist die Temperatur der 2 Kilogramm Wasser genau gleich $0^0$. Alle Wärme also, welche das Kilogramm Wasser von $80^0$ abgab, ist nur dazu verwandt worden, das Eis flüssig zu machen, eine Temperaturerhöhung hat nicht stattgefunden.

Wenn beim Schmelzen Arbeit geleistet, somit Wärme verbraucht wird, so muss umgekehrt beim Erstarren einer Flüssigkeit Arbeit gewonnen, somit Wärme erzeugt werden, oder die Schmelzwärme muss als Wärme wieder hervortreten. Dass dem so ist, davon überzeugt man sich zunächst durch die Thatsache, dass das Erstarren ebenso allmählich erfolgt wie das Schmelzen, und dass während desselben die Temperatur des Körpers ebenso constant bleibt, wie während des Schmelzens, und dass erst nach dem Erstarren der Körper sich weiter abkühlt. Denn der Körper gibt an seine Umgebung, so lange er wärmer ist als diese, stetig Wärme ab, während des Erstarrens ebenso gut als vorher und nachher. Da nun während des Erstarrens die Temperatur nicht sinkt, so folgt, dass in der Zeit die abgegebene Wärme wieder ersetzt wird; wir erkennen in diesem Ersatze die beim Schmelzen verbrauchte, beim Erstarren wieder gewonnene Wärme.

Einen andern Beweis für dieses Wiedergewinnen der Schmelzungswärme beim Erstarren liefert uns die schon früher erwähnte Thatsache, dass ein Körper, den man vorsichtig unter die Erstarrungstemperatur abkühlt, im Momente des Festwerdens sich wieder bis zur Schmelztemperatur erwärmt. Die Ursache dieser Erwärmung ist die bei dem Erstarren wiedergewonnene Schmelzwärme.

Um die Schmelzwärme eines Körpers zu bestimmen, misst man im allgemeinen am bequemsten die derselben gleiche beim Erstarren gewonnene Wärme, nur die Schmelzwärme des Wassers bestimmt man am besten direkt, indem man eine abgewogene Quantität Eis von $0^0$ in eine gewogene Quantität Wasser von $t^0$ bringt und die Endtemperatur $\vartheta$ beobachtet, also ein der Mischungsmethode ganz analoges Verfahren anwendet. Ist dabei $m$ das Gewicht des angewandten Eises, $L$ die Schmelzwärme des Wassers, so ist aus dem Calorimeter zunächst die Wärmemenge $mL$ zur Schmelzung des Eises verbraucht und dann zur Erwärmung des entstandenen Wassers von $0^0$ bis $\vartheta^0$ die Wärmemenge $m\vartheta$ verwandt worden. Ist dann der Wasserwerth des Calorimeters gleich $M$, so erhalten wir $L$ aus der Gleichung

$$m(L + \vartheta) = M(t^0 - \vartheta^0),$$

somit

$$L = \frac{M}{m}(t - \vartheta) - \vartheta.$$

Der Erste, welcher auf diese Weise versuchte, die Schmelzwärme des Wassers zu bestimmen, war Wilke[1]; er mischte Wasser und Schnee mit einander und kam zu dem Resultate, dass um ein Kilogramm Schnee in Wasser von 0⁰ zu verwandeln, 72 Wärmeeinheiten nothwendig seien. Lavoisier und La Place[2]) fanden nach der gleichen Methode für die Schmelzwärme des Wassers die Zahl 75 Einheiten. Die letztere Zahl wurde dann lange Zeit als die richtige angenommen, bis in neuerer Zeit De la Provostaye und Desains[3]), Regnault[4]) und Person[5]) die Schmelzwärme des Wassers mit der grössten Vorsicht zu 79,2 bestimmten. Diese sämmtlichen Physiker wandten die schon von Wilke benutzte Methode an, indess berücksichtigten sie erst alle die nothwendigen Correctionen, besonders diejenigen wegen der Ausstrahlung von Wärme nach aussen, welche wir ausführlich bei Besprechung der Mischungsmethode dargelegt haben.

De la Provostaye und Desains wandten zu ihren Versuchen klare geschnittene, zwischen Fliesspapier sorgfältig getrocknete Eisstücke an, deren Gewicht durch die Gewichtszunahme des Calorimeters bestimmt wurde. Die angewandten Eis- und Wassermengen, sowie die Anfangstemperatur des Wassers $t$, wurden dann nach einem vorläufigen Versuche so regulirt, dass die Endtemperatur $\vartheta$ nur sehr wenig von der Temperatur der Umgebung abwich, wo möglich, dass sie etwas tiefer war. Dadurch kann man am bequemsten die Temperaturerniedrigung genau erhalten, denn dann tritt gegen das Ende des Versuches eine Aenderung der Temperatur nur ein in Folge des Schmelzens des Eises; ist dieses vollendet, so wird dann die Temperatur constant, oder es tritt sogar wieder ein langsames Steigen der Temperatur ein. Ist Letzteres der Fall, so ist das beobachtete Minimum der Temperatur als $\vartheta$ zu wählen, ist Ersteres der Fall, so ist als solche die fast constante Temperatur zu wählen, nachdem alles Eis aus dem Gefässe verschwunden ist. Dass man zu lange wartet, kann keinen Fehler hervorbringen, wenn man die Correctionen wegen der Abkühlung anbringt.

Folgendes sind die Daten eines der vielen von den beiden Physikern angestellten Versuche:

---

1) *Wilke,* Abhandlungen der schwedischen Akademie der Wissenschaften Bd. XXXIV. *Fischer,* Gesch. d. Phys. Bd. VII. p. 364 ff.

2) *Lavoisier* und *La Place,* Mémoires de l'Acad. des sciences. 1780.

3) *De la Provostaye* und *Desains,* Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. VIII. Poggend. Ann. Bd. LXII.

4) *Regnault,* Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. VIII. Poggend. Ann. Bd. LXII.

5) *Person,* Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXX.

| Gewicht | | | |
|---|---|---|---|
| des Wassers | des Eises | $t$ | $\vartheta$ |
| $M = 157{,}416^{gr}$ | $m = 22{,}53$ | $20^0{,}19$ | $12^0{,}99$. |

Die Temperatur der Luft war $11^0{,}9$, und die Dauer des Versuches 3 Minuten 30 Sekunden. Daraus ergibt sich

$$L = \frac{157{,}416}{22{,}53} \cdot 13{,}20 - 12{,}99 = 79{,}25.$$

Dieselbe Zahl geben De la Provostaye und Desains als Mittel sämmtlicher Versuche an.

Die Methode, welche Regnault zur Bestimmung der Schmelzwärme des Wassers anwandte, war genau dieselbe, er nahm entweder Schnee oder Eis; auch Person's Methode ist nicht wesentlich von der beschriebenen verschieden. Die Resultate dieser beiden Physiker stimmen aber vollständig mit denjenigen der erstern überein, auch sie erhalten

$$L = 79{,}25.$$

Um die Schmelzwärme anderer geschmolzener Körper aus der beim Erstarren gewonnenen Wärme zu erhalten, kann man dieselben Methoden anwenden, welche auch zur Bestimmung der specifischen Wärmen dienen; besonders benutzt sind die Erkaltungsmethode von Rudberg [1]) und die Methode der Mischungen von Person [2]). Bei Anwendung der Erkaltungsmethode bringt man die geschmolzenen Körper nach und nach in dasselbe Gefäss, in welchem man sie eine Anzahl Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, und bestimmt dann die Erkaltungsgeschwindigkeit. Da nun während des Erstarrens die Temperatur constant bleibt, liefert die Dauer der constanten Temperatur in Verbindung mit der bestimmten Erkaltungsgeschwindigkeit in der bei Anwendung der Methode zur Bestimmung der specifischen Wärme besprochenen Weise die gesuchte Schmelzwärme. In dieser Weise erhielt Rudberg für die Schmelzwärme des Zinns 13,314, jene des Bleis 5,858.

Bei Anwendung der Mischungsmethode bringt man eine gewogene Quantität $p$ des geschmolzenen Körpers, dessen Temperatur $T$ sei, in das Calorimeter und beobachtet die Temperaturerhöhung des letztern gerade wie bei der Mischungsmethode, bis die Temperatur des abgekühlten festen Körpers gleich derjenigen des Calorimeters geworden ist. Kennt man die specifischen Wärmen des Körpers im festen und flüssigen Zustande, so erhält man aus diesem Versuche die Schmelzwärmen folgendermassen.

Sei $p$ das Gewicht, $T$ die Temperatur, $C$ die specifische Wärme des geschmolzenen Körpers; sei $\tau$ seine Schmelztemperatur, $\lambda$ die Schmelzwärme und $c$ die specifische Wärme des festen Körpers, sei ferner $t$ die schliessliche gemeinschaftliche Temperatur des Körpers und des Calorimeters; sei $M$ der Wasserwerth und $\vartheta$ die Anfangstemperatur des Calorimeters. Während dann

1) *Rudberg*, Poggend. Ann. Bd. XIX.
2) *Person*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXI, XXIV, XXVII.

der geschmolzene Körper von $T$ auf $\tau$ erkaltet, ist die von ihm abgegebene Wärme

$$p\, C\, (T - \tau),$$

beim Erstarren gibt er dann ab die Wärmemenge

$$p\,.\,\lambda$$

und bei der Abkühlung von $\tau$ auf $t$ wieder $p\,.\,c\,(\tau - t)$. Diese gesammte Wärmemenge erwärmt dann die Wassermenge $M$ von $\vartheta$ auf $t$, so dass die Gleichung besteht

$$p\, C\, (T - \tau) + p\,.\,\lambda + p\, c\, (\tau - t) = M\, (t - \vartheta),$$

eine Gleichung, in welcher alle Grössen ausser $\lambda$ bekannt sind. Ist die specifische Wärme $C$ des flüssigen Körpers nicht bekannt, so kann man auch diese bestimmen, indem man bei einem zweiten Versuche den geschmolzenen Körper bis zu einer Temperatur $T'$ erwärmt. Man hat dann die ganz analoge Gleichung

$$p\,.\,C\, (T' - \tau) + p\, \lambda + p\,.\,c\, (\tau - t') = M\, (t' - \vartheta),$$

worin $t'$ die Endtemperatur des Calorimeters bei dem jetzigen Versuche bedeutet. Um von allen sonstigen Bestimmungen unabhängig zu sein, kann man durch eine Reihe solcher Versuche selbst $c$ bestimmen, also zugleich die specifischen Wärmen des festen und flüssigen Körpers und die Schmelzwärme desselben.

Person hat so die Schmelzwärmen folgender Substanzen bestimmt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wasser | 79,25 | Zinn | 14,251 |
| Phosphor | 5,034 | Wismuth | 12,640 |
| Schwefel | 9,368 | Blei | 5,369 |
| Natronsalpeter | 62,975 | Zink | 28,13 |
| Kalisalpeter | 47,371 | Silber | 21,07 |
| Chlorcalcium | 40,70 | Quecksilber | 2,83 |
| Phosphors. Natron | 66,80 | Legirung 3 Wism. 2 Blei 2 Zinn | 4,496 |
| | | " 2 " 1 " 2 " | 4,687 |

Bei dieser Gelegenheit fand er eine eigenthümliche Beziehung zwischen der Schmelzwärme der Körper und den specifischen Wärmen im festen und flüssigen Zustande, welche allerdings zunächst nur als eine empirische Regel zur Berechnung der Schmelzwärmen für eine Reihe von Körpern dienen kann, indess auch als solche von allgemeinerm Interesse ist.

Bezeichnen wir die Wärmemenge, welche ein fester Körper bei der Temperatur $t$ mehr enthält als bei $0^0$, mit $q$ und die specifische Wärme des festen Körpers mit $c$, so haben wir

$$q = c\,.\,t.$$

Bezeichnen wir die Wärmemenge, welche der geschmolzene Körper bei der Temperatur $t'$ mehr enthält als der feste bei $0^0$, mit $Q$, und ist die specifische Wärme des flüssigen Körpers gleich $C$, so werden wir setzen können

$$Q = a + C\,.\,t'.$$

Wir machen dann die Voraussetzung, dass wenn der geschmolzene Körper bis auf 0° erkaltet werden könnte, ohne fest zu werden, seine specifische Wärme ungeändert dieselbe bleibt; die Grösse $a$ ist dann jene Wärmemenge, welche der geschmolzene Körper bei 0° mehr enthält als der feste bei derselben Temperatur. Bei der Schmelztemperatur $\tau$ ist dann für den festen Körper

$$q = c \,.\, \tau,$$

bei ebenderselben aber für den geschmolzenen Körper

$$Q = a + C\tau.$$

Die Differenz beider ist die zum Schmelzen verbrauchte Wärme

$$\lambda = Q - q = a + (C - c)\,\tau.$$

Die constante Grösse $a$ lässt sich nun noch weiter bestimmen. Im allgemeinen ist, wie wir sahen, $C$ grösser als $c$. Setzen wir nun voraus, dass die specifischen Wärmen des festen und des geschmolzenen Körpers ganz constant sind, so wird bei einer gewissen niedrigen Temperatur — $T$, für welche

$$q = - c\, T$$

und

$$Q = a - C\, T$$

ist, $Q$ gleich $q$ werden. Daraus ergibt sich

$$a = (C - c)\, T$$

und dann weiter

$$\lambda = (C - c)\,(\tau + T).$$

Aus der specifischen Wärme des Eises 0,504, derjenigen des Wassers 1, und der Schmelzwärme des Wassers 79,25 findet nun Person[1]) für Wasser

$$T = \frac{79{,}25}{1 - 0{,}504} = 160.$$

Bei 160° unter 0 wird also für Wasser $Q = q$, die Gleichung für $\lambda$ wird daher

$$\lambda = (C - c)\,(\tau + 160).$$

Die eigenthümliche Beziehung zwischen der Schmelzwärme und den specifischen Wärmen ist nun die, dass dieselbe Gleichung für $\lambda$ mit derselben Constanten 160 die Schmelzwärmen sämmtlicher von Person untersuchten nicht metallischen Körper zu berechnen gestattet. Folgende kleine Tabelle vergleicht die Resultate der Versuche und der Rechnung[2]).

---

1) *Person,* Annales de chim. et de phys. III. Sér. T. XXI. Poggend. Ann. Bd. LXXIV.

2) *Person* a. a. O. und Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXVII.

| Substanzen | Schmelzpunkt | Specifische Wärme der festen | Specifische Wärme der flüss. Subst. | Schmelzwärme beobacht. | Schmelzwärme berechn. |
|---|---|---|---|---|---|
| Wasser | 0° C. | 0,504 | 1,000 | 79,25 | 79,20 |
| Phosphor | 44,2 | 0,1788 | 0,2045 | 5,034 | 5,234 |
| Schwefel | 115 | 0,20259 | 0,234 | 9,368 | 9,350 |
| Natronsalpeter | 310,5 | 0,27821 | 0,413 | 62,975 | 63,4 |
| Kalisalpeter | 339 | 0,23875 | 0,33186 | 47,371 | 46,462 |
| Chlorcalcium kryst. | 28,5 | 0,345 | 0,555 | 40,70 | 39,58 |
| Phosphors. Natron mit 25 Aq. | 36,4 | 0,401 | 0,7467 | 66,80 | 66,48. |

Eine Ausnahme von dieser Regel machen die Fette, wie Wachs und Butter, welche nicht plötzlich schmelzen, sondern ganz allmählich erweichen, so dass sich keine Grenze angeben lässt, wo sie noch fest und wo sie schon flüssig werden. Bei diesen Körpern ist die specifische Wärme mit der Temperatur sehr veränderlich; wenn sie anfangen zu erweichen, so wächst die specifische Wärme plötzlich sehr stark, oder vielmehr es wird dann schon ein Theil der Schmelzwärme zu innerer Arbeit verbraucht, indem das Erweichen ein Beginn des Schmelzens ist.

Für Metalle gilt diese Relation ebenfalls nicht, denn für diese ist die specifische Wärme im festen und flüssigen Zustande fast dieselbe, wie folgende von Person auf demselben Wege erhaltenen Resultate zeigen[1]):

| Substanzen | Schmelzpunkt | Specifische Wärme fest | Specifische Wärme flüssig | Schmelzwärme |
|---|---|---|---|---|
| Zinn | 232,7 | 0,05623 | 0,0637 | 14,252 |
| Wismuth | 266,8 | 0,0308 | 0,0363 | 12,640 |
| Blei | 326,2 | 0,0314 | 0,0402 | 5,369 |
| Zink | 415,3 | 0,09555 | — | 28,130. |

Für die Schmelzwärmen der Metalle gibt Person eine andere empirische Formel, welche eine Relation aufstellt zwischen der Schmelzwärme und den Elasticitätscoefficienten der Metalle. Ist $q$ der Elasticitätscoefficient und $s$ die Dichtigkeit der Metalle, ferner $A$ eine Constante, so soll

$$\lambda = A q \left(1 + \frac{2}{\sqrt{s}}\right)$$

sein. Das Verhältniss der Schmelzwärmen zweier Metalle ist dann

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{q}{q'} \cdot \frac{1 + \frac{2}{\sqrt{s}}}{1 + \frac{2}{\sqrt{s'}}}.$$

Setzt man die Schmelzwärme des Bleis gleich 1, so findet man daraus für diejenige des Zinks 5,28 und diejenige des Zinns 2,42. Die oben angegebe-

1) *Person*, Ann. de chim et de phys. III. Sér. T. XXIV. Poggend. Ann. Bd. LXXV.

nen Resultate bestätigen diese Formel, denn nach diesen ist die Schmelzwärme des Zinks bezogen auf diejenige des Bleis 5,23 und diejenige des Zinns 2,65. Setzt man die Schmelzwärme des Zinks gleich 1, so gibt diese Formel für Cadmium $\lambda = 13{,}52$ und für Silber $\lambda = 20{,}38$. Direkte Versuche lieferten für Cadmium $\lambda = 13{,}66$, für Silber $\lambda = 21{,}07$.

Ohne uns zu weit in die theoretischen Spekulationen Person's einzulassen, müssen wir doch erwähnen, wie sich derselbe es denkt, dass so ganz verschiedene Beziehungen für die Schmelzwärmen gültig sind. Nach Person zerfällt der Akt der Schmelzung in zwei Theile; es muss zunächst die Cohäsion der einzelnen Moleküle des festen Körpers überwunden werden, und dann müssen die Moleküle in die dem zweiten Aggregatzustande entsprechende Gleichgewichtslage gebracht werden. Zu jedem dieser Processe wird Wärme verbraucht, bei den verschiedenen Körpern ist aber die Menge der zu dem einzelnen Processe verbrauchten Wärme sehr verschieden. Das Maass der zur Ueberwindung der Cohäsion verbrauchten Wärme ist der Elasticitätscoefficient des Körpers, das heisst, eine je grössere Kraft nothwendig ist, um die Theilchen des Körpers durch einen Zug von einander zu entfernen, eine um so grössere Wärmemenge ist erforderlich, um beim Schmelzen die Cohäsion der Moleküle zu überwinden. Das Maass für die zur Ueberführung in die dem zweiten Aggregatzustande entsprechende Gleichgewichtslage nothwendige Wärme ist der Unterschied zwischen den specifischen Wärmen des festen und des flüssigen Körpers. Denn dieser Unterschied zeigt, wie viel mehr Wärme in dem zweiten Aggregatzustande nothwendig ist, um dem Körper eine gleiche Temperaturerhöhung zu ertheilen. Die Schmelzwärme ist die Summe dieser beiden Wärmemengen; der eigentliche Ausdruck für die Schmelzwärme ist daher

$$\lambda = Aq\left(1 + \frac{2}{\sqrt{s}}\right) + (C - c)(\tau + 160).$$

Bei den metallischen Körpern ist nun der zweite Antheil verschwindend klein, wie sich daraus ergibt, dass $C - c$ fast gleich 0 ist. Deshalb wird bei den Metallen die Schmelzwärme durch den ersten Theil der Gleichung wiedergegeben. Bei den nicht metallischen Körpern dagegen ist die Cohäsion der Moleküle im festen Zustande nur sehr klein, deshalb verschwindet dort der erste Theil des Ausdruckes für $\lambda$[1]).

Aus der Person'schen Gleichung

$$\lambda = a + (C - c)\,\tau$$

folgt, dass die Schmelzwärme bei einem und demselben Körper eine andere wird, wenn der Schmelzpunkt sich ändert. Man kann z. B. Wasser oder Phosphor 10° bis 20° unter dem Schmelzpunkte flüssig erhalten. Wenn der Körper dann bei dieser Temperatur erstarrt, muss nach obiger Gleichung die freigewordene Wärme für jeden Grad um $C - c$ kleiner sein.

1) *Person*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXVII.

Ganz derselbe Ausdruck für die Aenderung der Schmelzwärme mit der Schmelztemperatur ergibt sich auch aus der mechanischen Wärmethorie[1]. Denken wir uns die Gewichtseinheit einer Substanz, etwa Wasser von $0^0$. Damit diese in Eis von $-t^0_1$ verwandelt werde, muss ihr eine gewisse Wärmemenge entzogen werden, und zwar muss ihr genau dieselbe Wärmemenge entzogen werden, einerlei bei welcher Temperatur das Wasser in Eis übergeht. Denn bezeichnen wir die Energie des Wassers bei $0^0$ mit $U_0$, bei $-t_1{}^0$ mit $U_1$, so muss zunächst die der Energiedifferenz $U_0 - U_1$ entsprechende Wärmemenge abgegeben werden. Da aber der Werth der Energie $U_1$ der Gewichtseinheit Eis bei der Temperatur $-t_1{}^0$ nur von dem augenblicklichen Zustande des Eises, nicht von dem Wege abhängig ist, auf welchem es dahin gelangt ist, so ist $U_0 - U_1$ in allen Fällen dasselbe. Ferner wird bei der Verwandlung des Wassers in Eis ein gewisser Betrag von äusserer Arbeit geleistet, welcher, wenn der Druck, unter dem das Wasser steht, immer derselbe, einfach gegeben ist durch das Produkt aus dem Drucke $p$ und der Differenz des Anfangs- und Endvolumens $p\ (v_1 - v_0)$. Da nun auch diese Volumina unabhängig davon sind, bei welcher Temperatur das Festwerden stattfindet, so ist auch die zu äusserer Arbeit verwandte Wärme immer dieselbe. Daraus folgt, dass die gesammte Wärmeabgabe unabhängig ist von der Temperatur, bei welcher das Gefrieren stattfindet.

Denken wir uns nun zunächst, das Wasser gefriere bei $0^0$ und dann werde das Eis bis $-t_1{}^0$ abgekühlt, so ist die gesammte abgegebene Wärmemenge

$$Q = \lambda + c\,t_1,$$

wenn $\lambda$ die Schmelzwärme bei $0^0$ und $c$ die specifische Wärme des Eises ist.

Wird dagegen das Wasser zunächst bis $t^0$ abgekühlt, dann gefrieren gelassen und nun weiter bis $t_1{}^0$ abgekühlt, so ist die gesammte abgegebene Wärmemenge

$$Q = \lambda' + C\,t + c\,(t_1 - t),$$

wenn $\lambda'$ die Schmelzwärme bei $t^0$ und $C$ die specifische Wärme des Wassers ist. Aus beiden Gleichungen ergibt sich unmittelbar

$$\lambda = \lambda' + (C - c)\,.\,t$$

oder

$$\frac{\lambda - \lambda'}{t} = C - c,$$

also die Aenderung der Schmelzwärme ist für jeden Grad, um welchen der Schmelzpunkt erniedrigt wird, gleich der Differenz $C - c$. Für das Wasser nimmt also die Schmelzwärme für jeden Grad der Erniedrigung des Schmelzpunktes um 0,496, nach der Person'schen Bestimmung der specifischen Wärme des Eises ab, für $-10^0$ wird sie

$$\lambda' = 74{,}29.$$

---

1) *Clausius,* Abhandlungen etc. I. Abtheilung. p. 98 ff.

Die Person'sche Formel

$$\lambda' = 0{,}496\,(\tau + 160)$$

liefert, wenn $\tau = -10^0$ gesetzt wird,

$$\lambda' = 74{,}40.$$

Dieselbe Entwicklung gilt natürlich für alle übrigen Körper. Eine experimentelle Prüfung dieses Satzes ist nicht leicht möglich, da, wie schon früher erwähnt wurde, das Festwerden eines überkälteten Körpers bei der niedrigern Temperatur nur beginnt, dann aber sofort in Folge der gewonnenen Wärme die Temperatur auf die normale Schmelztemperatur steigt.

## §. 59.

**Aenderung der Schmelztemperatur durch Druck.** Man glaubte früher, die Schmelztemperatur eines Körpers sei durchaus constant, sie werde durch äussere Umstände nicht geändert, bis J. Thomson[1]) und Clausius[2]) aus der mechanischen Wärmetheorie ableiteten, dass der Schmelzpunkt eines Körpers abhängig sei von dem Drucke, unter welchem das Schmelzen oder Erstarren stattfinde. Es ergibt sich das sehr leicht folgendermassen.

Wir denken uns ein Kilogramm eines Körpers, der zum Theil fest, zum Theil geschmolzen ist; sei $x$ die Menge des geschmolzenen Körpers. Wird nun diesem Gemenge, welches unter dem Drucke $p$ stehen möge, die Wärmemenge $dQ$ zugeführt, so wird dadurch die Temperatur nicht geändert, dagegen die Menge $dx$ des Körpers geschmolzen. Bezeichnen wir nun die Schmelzwärme des Körpers mit $\lambda$, so wird

$$dQ = \lambda\, dx \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad a).$$

Wir können nun diese Wärmemenge ebenfalls durch die allgemeinen Gleichungen der Theorie ausdrücken, und zwar wird dann nach der Gleichung *B*) des §. 43

$$dQ = \frac{A}{\left(\frac{dt}{dp}\right)} \left\{X\, dT + T\, dv\right\},$$

da, wie erwähnt, die Wärmezufuhr $dQ$ keine Temperaturerhöhung hervorbringt, somit $dT = 0$ ist,

$$dQ = \frac{A\,T}{\left(\frac{dt}{dp}\right)} \cdot dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad b).$$

Der in der letzten Gleichung stehende Quotient $\frac{dt}{dp}$ gibt uns die Aenderung der Temperatur $dt$, bei welcher der Schmelzungsvorgang eintritt, wenn der Druck sich um $dp$ ändert; Gleichung $a$ und $b$ liefern für denselben

1) *Thomson*, Philos. Transact. of the Edinburgh Royal Society. Vol. XVI. Phil. Magazin. III. Series. Vol. XXXVII.

2) *Clausius*, Poggend. Ann. Bd. LXXXI. Abhandlungen etc. I. Abtheilung. p. 92.

$$\frac{dt}{dp} = \frac{A\,T}{\lambda} \cdot \frac{dv}{dx},$$

zur Bestimmung desselben haben wir demnach nur noch den Quotienten $\frac{dv}{dx}$ zu berechnen. Nennen wir das Volumen der Gewichtseinheit des flüssigen Körpers, unter dem Drucke $p$, $s$, dasjenige des festen $\sigma$, so können wir das Volumen des Gemisches $v$ schreiben

$$v = s\,.\,x + (1 - x)\,.\,\sigma = \sigma + x\,(s - \sigma).$$

Schmilzt nun die Menge $dx$ des festen Körpers, so nimmt die Menge $x$ des geschmolzenen um $dx$ zu, gleichzeitig ändert sich $v$ um $dv$, so dass

$$v + dv = \sigma + (x + dx)\,(s - \sigma)$$
$$dv = dx\,(s - \sigma)$$

und damit wird

$$\frac{dt}{dp} = \frac{A\,.\,T\,.\,(s - \sigma)}{\lambda}.$$

Es ergibt sich somit, dass die der Druckänderung $dp$ entsprechende Aenderung der Schmelztemperatur $dt$ wesentlich abhängt von dem Volumunterschiede des festen und flüssigen Körpers; ist das Volumen des flüssigen Körpers grösser als das des festen, so entspricht einer Vermehrung des Druckes eine Erhöhung der Schmelztemperatur, denn dann ist die rechte Seite der Gleichung

$$dt = \frac{A\,.\,T\,(s - \sigma)}{\lambda} \cdot dp$$

positiv. Ist dagegen das Volumen des flüssigen Körpers kleiner, so wird die rechte Seite der Gleichung negativ, einer Vermehrung des Druckes entspricht somit eine Erniedrigung der Schmelztemperatur.

Letzteres ist, wie wir wissen, der Fall beim Wasser, das Volumen $s$ der Gewichtseinheit Wasser ist, da wir als Einheit des Volumens das Kubikmeter zu nehmen haben, 0,001, jenes der Gewichtseinheit Eis ist nach der Beobachtung von Kopp, welcher für die Dichtigkeit des Eises 0,908 fand, $\sigma = 0{,}0011$. Setzen wir im übrigen in die Gleichung für $dt$ die dem Wasser entsprechenden Werthe ein, und wählen als Einheit des Druckes den einer Atmosphäre, so wird

$$dt = -\frac{273\,.\,0{,}0001\,.\,10334}{430\,.\,79{,}25} \cdot dp$$

oder

$$\frac{dt}{dp} = -\,0^0{,}00828\ \mathrm{C}.$$

Für die Druckzunahme einer Atmosphäre muss darnach die Schmelztemperatur um $0^0{,}00828$ C. sinken, oder wenn der Druck um 120,8 Atmosphären zunimmt, muss die Schmelztemperatur um $1^0$ C. erniedrigt werden.

Diese Folgerungen sind zunächst für das Wasser von William Thomson und für andere Körper von Bunsen und Hopkins bestätigt worden. W.

Thomson[1]) füllte einen Oersted'schen Compressionsapparat zum Theil mit Wasser, zum Theil mit klaren Eisstücken und senkte in denselben ein Thermometer, dessen Gefäss, um es vor dem Drucke zu schützen, welcher im Compressionsapparate ausgeübt wurde, in einer vollständig geschlossenen Röhre befestigt war. Um den obern Theil des Thermometers, wo die Ablesung gemacht wurde, rings frei von Eis zu erhalten, war das Thermometer durch einen Bleiring gesteckt, welcher das Eis in dem Gefässe herabdrückte, und bewirkte, dass das Gefäss des Thermometers ganz von Eis umgeben war. Ueber den Bleiring wurde dann wieder Eis gebracht, welches, specifisch leichter als das Wasser, dann den obern Theil des Compressionsgefässes ausfüllte. Schliesslich wurde dann das Gefäss mit Wasser vollgefüllt, und die Röhre mit dem Compressionskolben aufgesetzt. In dem Apparate war überdies eine oben geschlossene mit Luft gefüllte Röhre, um den ausgeübten Druck zu messen.

Das von Thomson angewandte Thermometer enthielt als Flüssigkeit Aether; das Gefäss war sehr gross, das Rohr sehr enge. Die Länge desselben war 165$^{mm}$, von denen 140$^{mm}$ in 220 Theile getheilt waren. In Eis, welches unter dem gewöhnlichen Luftdrucke schmolz, stand die Flüssigkeit in der Thermometerröhre bei dem Theilstrich 67, und eine Vergleichung des Thermometers mit einem andern, welches mit einer Fahrenheit'schen Skala versehen war, ergab, dass eine Temperaturänderung um 1$^0$ Fahrenh. den Aetherfaden um 71 Theilstriche verschob. Der Werth eines Grades am Aetherthermometer war somit $^1/_{71}{}^0$ Fahrenheit oder 0$^0$,0078 C.

Bevor der Compressionskolben hinab geschraubt wurde, zeigte das Aetherthermometer 67$^0$ oder 0$^0$ an; als nun comprimirt wurde, sank das Thermometer rasch und blieb bei 59$^0$,5 stationär, als der Druck im Innern auf 8,1 Atmosphären gesteigert war. In einem zweiten Versuche sank das Thermometer auf 50,5 und blieb dort stationär, als der Druck auf 16,8 erhalten wurde. Das Thermometer stand im schmelzenden Eise, der Versuch beweist also, dass unter Drucken, welche stärker sind als derjenige der Atmosphäre, das Eis schon in niedrigern Temperaturen flüssig wird. Die Schmelztemperatur war bei

8,1 Atmosph. um 7,5. 0,0078 = 0$^0$,0575 C.
16,8 „ „ 16,5. 0,0078 = 0$^0$,1287 C.

erniedrigt worden, Aenderungen, welche zwar äusserst klein sind, welche sich aber, wie aus diesen Versuchen sich ergibt, noch hinlänglich scharf beobachten lassen.

Da bei dem ersten Versuche die Druckvermehrung 7,1, bei dem zweiten 15,8 Atmosphären betrug, so müssten nach der Theorie die Erniedrigungen des Schmelzpunktes sein

7,1. 0,00828 = 0,0579 beobachtet 0,0575
15,8. 0,00828 = 0,1308 „ 0,1287

1) *W. Thomson,* Philos. Magazin. III. Ser. Vol. XXXVII. Poggend. Ann. Bd. LXXXI.

Die beobachteten und berechneten Zahlen sind fast identisch.

Die Versuche von Thomson wurden später in etwas anderer Weise von Mousson[1]) mit gleich günstigem Erfolge wiederholt; er comprimirte einmal Wasser und fand, dass dasselbe bei hohem Druck niedrigen Temperaturen ausgesetzt nicht fest wurde, und comprimirte ein anderes Mal Eis und zeigte, dass dasselbe in niedrigen Temperaturen flüssig wurde. Um letzteres zu zeigen, wurde ein prismatisches Stahlstück seiner Länge nach durchbohrt. Der durch die Durchbohrung entstandene Hohlraum konnte an dem einen Ende durch eine Schraube fest verschlossen werden. An dem andern Ende konnte in denselben ein Stahlstempel eingeschoben werden, welcher durch eine Ueberwurfschraube in den Hohlraum hineingepresst werden konnte. Es wurde nun an einem kalten Abend der Hohlraum, nachdem das eine Ende mit dem Stempel und der Schraube verschlossen war, mit ausgekochtem Wasser gefüllt, in dieses ein Kupferstift eingesenkt, und der Apparat der Nachtkälte überlassen. Während der Nacht gefror das Wasser zu einem massiven Eiscylinder. Am Morgen wurde dann das andere Ende des Hohlraumes mit der Schraube fest verschlossen, und das Prima in umgekehrter Stellung, so dass der zuletzt angebrachte Schraubenverschluss unten war, an einem starken Balken befestigt. Der eingesenkte Kupferstift befand sich jetzt oben unmittelbar unter dem Stempel im dichten glasigen Eise eingefroren. Mit einem Hebel konnte dann die Ueberwurfschraube gedreht, und so der Stempel mit grosser Kraft auf das Eis herabgedrückt werden. Wenn nun unter dem grossen durch Herabschrauben der Ueberwurfschraube in dem Hohlraume ausgeübten Drucke das Eis flüssig geworden war, so musste der Kupferstift durch das Wasser auf die untere Schlussschraube herab fallen, und bei folgendem Oeffnen der letztern zuerst aus dem Hohlraum hervortreten, wenn auch bei dem, natürlich in niedriger Temperatur, stattfindenden Oeffnen das durch den Druck geschmolzene Eis sofort wieder erstarrte. War das Eis fest geblieben, so blieb der Kupferstift eingefroren und es trat beim Oeffnen der untern Schlussschraube zuerst ein Eiscylinder und in dessen zuletzt austretendem Ende der Kupferstift hervor.

Um jede Erwärmung zu vermeiden, war der ganze Apparat von einer Kältemischung umgeben, deren Temperatur — 21° bis — 18° C. war. Als man nun den Stahlstempel um circa 9mm in den Hohlraum eingepresst hatte, und dadurch im Innern des Apparates einen Druck erzeugt hatte, welchen Mousson auf 13000 Atmosphären schätzt, und dann die untere Schlussschraube öffnete, während der Apparat immer in der Kältemischung gehalten wurde, trat zuerst der erwähnte Kupferstift aus der Oeffnung hervor und erst nach diesem ein Eiscylinder. Dadurch war unzweifelhaft bewiesen, dass das Eis unter jenem hohen Drucke bei — 18° flüssig gewesen war, dass also durch hinlänglichen Druck der Schmelzpunkt des Eises um 18° erniedrigt werden kann.

---

1) *Mousson*, Poggend. Ann. Bd. CV.

Wenn hiernach auch der Schmelzpunkt des Eises ein nicht ganz conıter, sondern mit dem äusseren Drucke variabler ist, so ergibt sich doch ;leich, dass diese Aenderung so äusserst gering ist, dass wir zur Bestimmung · fixen Punkte des Thermometers ihn als fest ansehen können.

Die Erhöhung der Schmelztemperatur durch Druck hat Bunsen am Wallh und Paraffin nachgewiesen[1]). Zu dem Zwecke wurde ein sehr dickndiges ungefähr 30 Centimeter langes Glasrohr von strohhalmsdickem men an dem einen Ende zu einem feinen ungefähr 50 Cm. langen, an dem dern Ende zu einem ungefähr 4 Cm. langen, etwas weitern Rohre ausgezogen d das kürzere Rohr so umgebogen (Fig. 82), dass es der Glasröhre parallel fwärts stieg. Das längere Rohr *ab* wurde dann getheilt und carirt. Der getrocknete und vorher erhitzte Apparat wurde durch ıfsaugen mit getrocknetem Quecksilber ganz gefüllt, und das Rohr i *a* zugeschmolzen. Nach dem Erkalten wurde dann bei *d* etwas .ecksilber ausgetrieben und statt dessen dort die zu untersuchende bstanz eingeführt. Ist darauf das Rohr bei *d* zugeschmolzen, so rd es bei *a* wieder geöffnet und, indem man den Apparat 1⁰ ı 2⁰ über die Schmelztemperatur des bei *d* eingebrachten Körpers värmt, etwas Quecksilber bei *a* ausgetrieben. Man lässt dann den ıparat wieder erkalten und schliesst, während man Barometerınd und Thermometerstand beobachtet, den Apparat wieder bei *a*. ucht man nun den Apparat in warmes Wasser, so dehnt sich das dem Rohr enthaltene Quecksilber aus und erzeugt in demselben en Druck, welchen man aus der Volumverminderung der Luft dem Rohre *ab* bestimmen und den man bei ungeänderter Temıatur des Wassers beliebig ändern kann, indem man den parat mehr oder weniger tief in das warme Wasser einsenkt. Das usser wird dann etwas über den Schmelzpunkt der Substanz unter gewöhnıem Drucke erwärmt, und der Apparat allmählich so tief in das Wasser gesenkt, dass die Substanz, welche beim Eintauchen des Rohres bis *d* flüssig rde, in Folge des vermehrten Druckes wieder erstarrt. Indem man dann ;leich den Druck im Innern des Apparates am Manometer *ab* und die Temıatur des Wassers beobachtet, erhält man die Schmelztemperatur bei dem ıöhten Druck.

Fig. 82.

Die von Bunsen erhaltenen Resultate sind folgende:

| Wallrath. | | Paraffin. | |
|---|---|---|---|
| Druck in Atmosph. | Erstarrungs-temperatur. | Druck in Atmosph. | Erstarrungs-temperatur. |
| 1 | 47⁰,7 | 1 | 46⁰,3 |
| 29 | 48⁰,3 | 85 | 48⁰,9 |
| 96 | 49⁰,7 | 100 | 49⁰,9 |
| 141 | 50⁰,5 | | |
| 156 | 50⁰,9 | | |

1) *Bunsen,* Poggend. Ann. Bd. LXXXI.

Man sieht also, wie die Aenderungen viel bedeutender sind als beim Wasser.

Zu ähnlichen Resultaten gelangte Hopkins [1]) bei einer Untersuchung der Schmelztemperaturen von Wallrath, Wachs, Schwefel und Stearin. Die Substanzen wurden in einen Cylinder eingeschlossen und mit einem Stempel comprimirt, und der Moment des Flüssigwerdens bestimmt, indem man beobachtete, ob eine eiserne Kugel auf den Boden des Cylinders hinabsank. Hopkins erhielt folgende Resultate:

| Druck | Schmelztemperatur von | | | |
|---|---|---|---|---|
| in Atmosph. | Wallrath | Wachs | Schwefel | Stearin |
| 1 | 51° C. | 64°,5 C. | 107°,0 C. | 72°,5 C. |
| 519 | 60° „ | 74°,5 „ | 135°,2 „ | 73°,6 „ |
| 792 | 80°,2 „ | 80°,2 „ | 140°,5 „ | 79°,2 „ |

Es findet also allgemein ein mit dem Drucke stetiges Steigen der Schmelzpunkte statt.

## §. 60.

**Schmelzpunkte der Legirungen und Lösungen.** Wenn man zwei verschiedene Substanzen zu einem Gemische zusammenschmilzt, so ist der Schmelzpunkt dieses Gemisches stets von demjenigen der einzelnen Substanzen verschieden; im allgemeinen findet man dann den Schmelzpunkt des Gemisches niedriger als den jeder der beiden Substanzen, welche das Gemische zusammensetzen. Folgende von verschiedenen Beobachtern gefundene Schmelzpunkte von Metalllegirungen lassen dieses deutlich hervortreten [2]).

**Schmelzpunkte einiger Metalllegirungen.**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Blei | 330° C. | 1 Thl. Zinn 1,5 Blei | 211° C. |
| Wismuth | 265 „ | 1 „ „ 2 „ | 227 „ |
| Zinn | 230 „ | 1 „ „ 3 „ | 250 „ |
| 1 Thl. Blei, 1 Thl. Zinn | 189 „ | 1 „ „ 4 „ | 259 „ |
| 1 „ „ 1,5 „ „ | 169 „ | 1 „ „ 5 „ | 267 „ |
| 1 „ „ 2 „ „ | 171 „ | 1 „ „ 6 „ | 270 „ |
| 1 „ „ 3 „ „ | 180 „ | 8 Thl. Wismuth, 8 Thl. Blei, 3 Thl. Zinn | 94,5 „ |
| 1 „ „ 4 „ „ | 186 „ | 8 Thl. Wismuth, 8 Thl. Blei, 8 Thl. Zinn | 123,3 „ |
| 1 „ „ 5 „ „ | 192 „ | 8 Thl. Wismuth, 16 Thl. Blei, 12 Thl. Zinn | 140,0 „ |
| 1 „ „ 6 „ „ | 194 „ | 8 Thl. Wismuth, 30 Thl. Blei, 24 Thl. Zinn | 119,0 „ |

1) *Hopkins*, Athenaeum 1854. p. 1207. Dingler's Polytechnisches Journal Bd. CXXXIV. p. 314.

2) *Prechtl*, Jahrbücher des polytechn. Instituts zu Wien. I. Bd. Wien 1819.

Ausser den Blei-Zinn-Legirungen mit grossem Bleigehalt sind, wie man die Schmelzpunkte der Legirungen niedriger wie diejenigen der einzelnen ndtheile; am auffallendsten ist die Erniedrigung der Schmelztemperatur er ersten der angeführten Legirungen aus Wismuth, Blei und Zinn, e schon im siedenden Wasser flüssig ist. Einen noch niedrigern Schmelz- t hat das Rose'sche Metallgemisch, welches aus 2 Theilen Wismuth, i und 1 Zinn besteht; Ermann bestimmt denselben zu 94° C. Für Ge- e von fetten Säuren hat Heintz[1]) dasselbe nachgewiesen, auch für diese r Schmelzpunkt des Gemisches immer niedriger als derjenige der schwerst lzbaren, häufig niedriger als derjenige der leichtest schmelzbaren Säure. t wenn man zu einem Gemische zweier Säuren etwas einer schwerer lzbaren Substanz hinzufügt, wird der Schmelzpunkt noch weiter er- igt. So schmilzt Stearinsäure bei 69°, Palmitinsäure bei 62°, ein Gemische 0 Theilen Stearinsäure und 70 Theilen Palmitinsäure jedoch schon bei Auch für andere Substanzen ist die Erniedrigung des Schmelzpunktes in schen vielfach beobachtet und zu technologischen Zwecken angewandt; mmtlichen Flussmittel, die dazu dienen, schwer schmelzbare Metalle er flüssig zu machen, beruhen darauf; häufig sind dieselben schwerer lzbar noch als die Metalle, zu denen sie hinzugesetzt werden. Stahl ist er schmelzbar als Eisen, obwohl derselbe vom Eisen sich nur durch einen lt an Kohlenstoff unterscheidet.

Etwas ähnliches findet sich in der bekannten Thatsache, dass das Wasser alzlösungen erst bei niedrigerer Temperatur gefriert, als das reine er. Aus einer Salzlösung gefriert reines Wasser, wie sich schon aus der nten Thatsache ergibt, dass in kältern Gegenden aus dem Meerwasser alzgewinnung durch theilweises Gefrierenlassen eine salzreichere Flüssig- rhalten wird. Rüdorff[2]) hat das übrigens auch durch Versuche direkt ewiesen; er hat gezeigt, dass wenn eine aus Salzlösung erhaltene Eis- e noch Salz enthält, dieses nur mechanisch als Salzlösung eingeschlossen Das aus Salzlösungen erhaltene Eis hat ein blätteriges Gefüge, und hen den einzelnen Schichten wird immer eine Quantität Lösung fest- ten.

Dieses Eis bildet sich aber aus Lösungen immer erst bei Temperaturen, e je nach der Natur des gelösten Salzes und dessen Quantität mehr oder er weit unterhalb der Temperatur 0° liegen. Rüdorff hat diese Ver- ungen des Gefrierpunktes des Wassers specieller untersucht. Zu dem e wurde die zu untersuchende Salzlösung in eine Kältemischung gestellt, it einem Thermometer stets umgerührt; war sie auf die vorher nahezu amte Gefriertemperatur abgekühlt, so wurde durch ein hineingeworfenes ekörnchen die Eisbildung eingeleitet und dann die während längerer

*Heintz*, Poggend. Ann. Bd. XCII.
*Rüdorff*, Poggend. Ann. Bd. XCIV.

Zeit constante Temperatur als die Gefriertemperatur des Wassers aus der Lösung angenommen. So fand Rüdorff die Erniedrigung der Gefriertemperatur bei Lösungen von Kochsalz, welche enthielten

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 Thl. | Salz | auf | 100 | Wasser | zu | 0°,600 |
| 2 " | " | " | " | " | " | 1°,2 |
| 4 " | " | " | " | " | " | 2°,4 |
| 6 " | " | " | " | " | " | 3°,6 |
| 8 " | " | " | " | " | " | 4°,8 |
| 10 " | " | " | " | " | " | 6°,0 |
| 12 " | " | " | " | " | " | 7°,2 |

Aus diesen und ähnlichen für 8 Salze angestellten Versuchen zieht derselbe den Schluss, dass alle Salze den Gefrierpunkt des Wassers erniedrigen und weiter, dass die Temperaturerniedrigung des Gefrierpunktes dem Procentgehalte der Lösungen an Salz proportional sei, wobei als Procentgehalt der Lösung das auf 100 Theilen Wasser in derselben enthaltene Salz bezeichnet wird. Es ergibt sich das in der That aus obiger Tabelle mit aller Strenge, denn in demselben Verhältnisse, in welchem die in den Lösungen enthaltenen Salzmengen stehen, stehen auch die beobachteten Erniedrigungen der Gefriertemperatur.

Weitere Versuche zeigten indess, dass in Bezug auf letzteres Gesetz ein Unterschied in den Salzen zu machen ist. Bekanntlich krystallisiren aus Lösungen mehrere Salze, wie Chlorcalcium, mit einer gewissen Quantität Wasser, mit sogenanntem Krystallwasser. Für mehrere von diesen musste Rüdorff annehmen, dass dieselben im Wasser als wasserhaltige gelöst seien und als solche erniedrigend auf die Gefriertemperatur wirken, für andere jedoch, dass sie in der Lösung als wasserfreie gelöst seien. So erniedrigen Chlorcalcium, Chlorbarium die Gefriertemperatur als wasserhaltige Salze, salpetersaurer Kalk und kohlensaures Kali als wasserfreie. Zu derselben Annahme über die Constitution der Lösungen war ich schon früher durch die demnächst zu erwähnende Verminderung der Spannkraft des Wasserdampfes durch gelöste Salze geführt worden[1]), und zwar findet Rüdorff, dass er dieselben Salze in der Lösung als wasserfreie oder als wasserhaltige annehmen muss, welche ich als solche angesehen hatte.

## §. 61.

**Wärmeverbrauch beim Auflösen von Salzen.** Ebenso wie zu dem Schmelzen wird auch zu jeder andern Ueberführung fester Körper in den zweiten Aggregatzustand, so beim Auflösen löslicher Körper in einer Flüssigkeit Wärme verbraucht. Wenn man, am besten feingepulvertes, Salz in Wasser wirft, durch Umrühren dasselbe rasch löst, so zeigt ein in die Flüssigkeit eingesenktes Thermometer eine Senkung der Temperatur um mehrere Grade. So

1) *Wüllner,* Poggend. Ann. Bd. CX.

ühlt sich eine bei $10^0$ vorgenommene Mischung von einem Theil feingepulverm Salmiak und zwei Theilen Wasser bei raschem Auflösen bis gegen $10^0$ nter Null ab, die Mischung ist also ungefähr $20^0$ kälter als die einzelnen estandtheile vor der Mischung.

Die Bestimmung der Auflösungswärme, wie wir die zur Auflösung gerauchte Wärme bezeichnen wollen, ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, elche bei der Bestimmung der Schmelzwärme nicht vorhanden sind. Der ir diese Bestimmung einzuschlagende experimentelle Weg ist durch die Natur er Sache bestimmt. Man löst eine gewogene Quantität Salz in einer geogenen Quantität Wasser und beobachtet den Gang der Temperatur gerade ie bei den Bestimmungen der specifischen Wärme nach der Mischungsmethode, is das Salz vollständig gelöst ist. Letzteres erkennt man daran, dass von da b eine Aenderung der Temperatur der Lösung nur mehr in Folge des Einlusses der Umgebung stattfindet, also wenn man den Versuch so führt, dass m Schlusse desselben die Temperatur der Lösung niedriger ist als diejenige der Umgebung, dass dann wieder ein Steigen der Temperatur eintritt. In experimenteller Beziehung bietet also die Untersuchung keine Schwierigkeit; diese liegt darin, dass man nicht in so einfacher Weise, wie bei den bisher besprochenen Versuchen die Wärmemengen bestimmen kann, welche den beobachteten Temperaturerniedrigungen entsprechen. Bei allen bisherigen Wärmemessungen konnten wir die Versuche so führen, dass wir die von den verschiedenen Körpern abgegebenen Wärmemengen direkt maassen. So erhielten wir die Schmelzwärmen, indem wir die bei dem Erstarren entwickelte Wärme in einem Calorimeter aufnahmen, und die in dem letztern eingetretene Temperaturänderung beobachteten. Die Aenderung in dem Wärmeinhalt des Calorimeters, welche aus dem Wasserwerthe desselben und der Temperaturänderung sich unmittelbar ergab, war dann die Schmelzwärme des betreffenden Körpers.

Anders bei der Lösung eines Körpers, bei dieser können wir aus der Temperaturänderung nicht einfach den Wärmeverbrauch ableiten. Sehen wir on der bei der Lösung durch etwa eintretende Volumänderung geleisteten ussern Arbeit ab, und nehmen an, dass während der Lösung weder Wärme ugeführt noch abgeführt wird, so ist die Lösungswärme einfach gleich der Differenz der Energie der getrennten Bestandtheile vor der Lösung und der ntstandenen Lösung multiplicirt mit dem Wärmewerth der Arbeitseinheit. Lösen wir die Gewichtseinheit Salz von der Temperatur $t$ in $p$ Gewichtsnheiten Wasser von der Temperatur $T$ und hat dann die Lösung die Tempetur $\vartheta$, so können wir die verbrauchte Wärme setzen

$$Q = A\,(U_t + p\,U'_T - (1 + p)\,U''_\vartheta),$$

enn wir mit $U_t$, $U'_T$, $U''_\vartheta$ die Energieen der Gewichtseinheiten Salz, Wasser d Lösung bei den entsprechenden Temperaturen bezeichnen. Wie wir nun hon mehrfach hervorgehoben haben, lässt sich der wahre Werth der Energie

eines Körpers auf keine Weise bestimmen, man kann nur die Aenderungen derselben aus den Wärmemengen ableiten, welche erforderlich sind, um den Körper aus dem einen in den andern Zustand überzuführen. Dass das auch hier der Fall ist, lässt sich leicht zeigen. Nennen wir nämlich die Wärmemenge, welche zu der der Temperaturerhöhung um 1° C. entsprechenden Energievermehrung der Gewichtseinheit Salz erforderlich ist, wofür wir bei der geringen zu leistenden äussern Arbeit einfach die specifische Wärme setzen können, $c$, so ist die der Temperaturerhöhung $dt$ entsprechende Wärmemenge $c\,dt$, und damit wird

$$A \,.\, U_t = \int_0^t c\, dt,$$

worin die Summe von dem absoluten Nullpunkte der Temperatur bis zur Temperatur $t$ von diesem Nullpunkte aus gerechnet zu nehmen ist. In derselben Weise erhalten wir

$$A \,.\, p\, U'_T = p \int_0^T c'\, dt$$

und

$$A \cdot (1 + p)\, U''_\vartheta = \int_0^\vartheta (1 + p)\, \varkappa\, d\vartheta,$$

wenn $c'$ und $\varkappa$ die specifischen Wärmen des Wassers und der entstandenen Salzlösung bedeuten.

Jede dieser drei Summen lässt sich nur unter der Voraussetzung bilden, dass wir die Werthe von $c$, $c'$, $\varkappa$ als Functionen der Temperatur kennen. Wir wissen indess von diesen specifischen Wärmen nur, dass sie im allgemeinen mit der Temperatur veränderlich sind, und kennen die Werthe derselben nur innerhalb eines beschränkten Intervalls der Temperatur.

Nur in einem Falle lässt sich der Werth von $Q$ mit ziemlicher Sicherheit berechnen, nämlich dann, wenn die specifische Wärme der Salzlösung gleich der mittlern specifischen Wärme der Bestandtheile ist, wenn also

$$\varkappa = \frac{c + p}{1 + p}$$

wenn wir die specifische Wärme des Wassers innerhalb der Versuchstemperatur, innerhalb deren man den Werth von $\varkappa$ bestimmt, gleich 1 setzen. Denn in welcher Weise sich dann auch die specifischen Wärmen der einzelnen hier in Rede stehenden Körper ändern, man wird dann doch mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen können, dass in allen Temperaturen die specifische Wärme der Salzlösungen gleich der mittlern specifischen Wärme der Bestandtheile ist. Bezeichnen wir dann den Wärmeinhalt der Gewichtseinheit Salz bei dem Nullpunkt der Centesimalskala mit $W_1$, den der Gewichtseinheit Wasser mit $W_2$, der Salzlösung mit $W_3$ und rechnen jetzt die Temperaturen von diesem Nullpunkte aus, so erhalten wir

$$A \,.\, U_t = W_1 + c\, t',\; A p\, U'_T = p\, W_2 + p\, T',$$

$$A\, (1 + p)\, U''_\vartheta = W_3\, (1 + p) + (1 + p)\, \varkappa \,.\, \vartheta',$$

nn wir die specifischen Wärmen des Salzes, des Wassers und der Lösung in n Temperaturen über $0^0$ constant setzen, also die mittlern specifischen ärmen einsetzen und die von $0^0$ C. an gerechneten Temperaturen durch cente bezeichnen. Unter der gemachten Voraussetzung

$$\varkappa(1+p) = c + p\,c',$$

s für alle Temperaturen die specifische Wärme der Lösung gleich der mittlern ecifischen Wärme der Bestandtheile ist, ist nun

$$W_1 + p\,W_2 = W_3\,(1+p)$$

d damit

$$Q = c\,t' + p\,T' - (1+p)\,\varkappa\,\vartheta' \quad . \; . \; . \; . \; . \quad a)$$

d schliesslich, wenn wir beim Beginne der Lösung dem Wasser und Salze eiche Temperatur $t'$ geben,

$$Q = (c+p)\,(t' - \vartheta').$$

Wie wir früher sahen, ist die Veränderung der specifischen Wärme der sten Körper und des Wassers mit der Temperatur nicht sehr gross; dasselbe lt auch für die Salzlösungen; als einen angenäherten Werth für die bei der isung verbrauchte Wärme werden wir daher jenen Werth von $Q$ ansehen irfen, welchen wir unter Voraussetzung einsetzen, dass $c$, $c'$ und $\varkappa$ constant id gleich den specifischen Wärmen seien, welche für Temperaturen in der ihe von $0^0$ gelten. In dem Falle würde die allgemeine Gleichung

$$Q = W_1 + c\,t' + p\,W_2 + p\,T' - (1+p)\,W_3 - (1+p)\,\varkappa\,.\,\vartheta'$$

ıfach

$$Q = c\,t + p\,T - (1+p)\,\varkappa\,.\,\vartheta \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad b).$$

Die Gleichung nähme also die Form der Gleichung $a$) an, mit dem Unterhiede nur, dass hier die Temperaturen von dem absoluten Nullpunkte r Temperatur an gerechnet sind. Diese Gleichung gilt natürlich auch für n vorhin betrachteten Fall und gibt, wie wohl nicht noch näher nachwiesen zu werden braucht, für diesen dieselben Resultate als die Gleichung $a$).

Versuche über die Lösungswärme der Salze liegen nur in sehr geringer hl vor, nur Person [1]) hat für einige Salze die Lösungswärmen zu bestimmen sucht. Nur bei einem der von ihm benutzten Salze, dem krystallisirten Chlorcium, war für einige Lösungen die specifische Wärme gleich der mittlern r Bestandtheile. Indess können wir gerade für dieses Salz die Lösungsrme aus derartigen Versuchen nicht mit Sicherheit ableiten, da nach Per-'s Beobachtungen, dass bei Verdünnung einer concentrirtern Lösung von lorcalcium Erwärmung eintritt, sich ergibt, dass bei der Lösung dieses Salzes mische Wirkungen mit ins Spiel treten. Wir beobachten demnach in diesem le die Differenz der durch jene chemische Thätigkeit erzeugten Wärme und zur Lösung verbrauchten Wärme. Die von Person gefundenen Werthe d folgende:

1) *Person*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXXIII.

| Lösung von | verbrauchte Wärme |
|---|---|
| 1 Gr. Salz in 26,00 Wasser | 19,40 |
| 1 „ „ „ 12,02 „ | 19,41 |
| 1 „ „ „ 0,849 „ | 21,51. |

Dass in diesem Falle die verbrauchte Wärme bei der concentrirteren Lösung kleiner sein muss, folgt schon aus der erwähnten Beobachtung, dass bei Verdünnung einer solchen Lösung Wärme entwickelt wird.

Ich habe für einige der von Person untersuchten Salze die Werthe nach der Gleichung *b*) berechnet. Die Resultate sind in folgender kleinen Tabelle zusammengestellt.

| Lösung von | Temperatur der Lösung | verbrauchte Wärme |
|---|---|---|
| Kochsalz | | |
| 1 Gr. Salz in 14,71 Gr. Wasser | 12°,5 C. | 118,11 |
| 1 „ „ „ 7,28 „ „ | 15°,4 | 92,26 |
| 1 „ „ „ 7,28 „ „ | 8,26 | 92,62 |
| 1 „ „ „ 7,28 „ „ | — 2,4 | 93,30 |
| 1 „ „ „ 6,57 „ „ | — 2,4 | 79,98 |
| 1 „ „ „ 3,64 „ „ | 13,5 | 47,92 |
| Kalisalpeter | | |
| 1 Gr. Salz in 20 Gr. Wasser | 15,7 | 146,1 |
| 1 „ „ „ 20 „ „ | 1,5 | 148,3 |
| 1 „ „ „ 10 „ „ | 16,3 | 122,0 |
| 1 „ „ „ 10 „ „ | — 2,3 | 122,5. |

Um die Frage zu entscheiden, in wie weit die so berechneten Werthe den wirklichen Werthen von $Q$ nahe kommen, dazu sind die Versuche von Person viel zu wenig zahlreich und zu wenig variirt; es wäre dazu erforderlich, die Versuche in sehr verschiedenen Temperaturen und besonders mit solchen Salzen vorzunehmen, bei denen für gewisse Concentrationen die specifischen Wärmen gleich den mittlern der Bestandtheile sind, für andere dagegen nicht.

Man kann die Frage nach der zur Lösung eines Salzes erforderlichen Wärme auch noch in einer etwas andern Weise stellen, in welcher sie einer exakten Beantwortung fähig ist, indem man nämlich nach jener Wärmemenge fragt, welche man einer Menge Salz und Wasser von aussen zuzuführen hat, um sie bei constanter Temperatur $t$ in eine Lösung zu verwandeln. Diese Wärmemenge ist, wenn wir bei der Temperatur $t$ 1 Gr. Salz in $p$ Gr. Wasser lösen und dabei eine Abnahme der Temperatur auf $\vartheta$ beobachten, einfach gleich jener Wärmemenge, welche wir der Salzlösung zuführen müssen, um sie wieder auf die Temperatur $t$ zu erwärmen, also wenn wir diese Wärmemenge mit $\lambda$ bezeichnen,

$$\lambda = \varkappa (1 + p) (t - \vartheta).$$

Für diese Wärmemenge ergibt sich nun unmittelbar, dass sie wesentlich von der Temperatur abhängig ist. Denn denken wir uns zunächst die Lösung bei $t^0$ hergestellt und dann bis 0° erkaltet, dann in einem andern Falle die getrennten Bestandtheile bis 0° erkaltet und die Lösung bei 0° hergestellt, so

ıss in beiden Fällen, da der Ausgangspunkt derselbe und der schliessliche stand der Körper der gleiche ist, auch die Menge der zu und abgeführten ırme dieselbe sein. Setzen wir die zugeführte Wärme positiv und nennen bei $0^0$ zur Lösung hinzuzuführende Wärmemenge $\varDelta$, so muss demnach

$$\lambda - \varkappa\,(1+p)\,t = \varDelta - (c+p)\,t$$

$$\lambda = \varDelta - \left\{\frac{c+p}{1+p} - \varkappa\right\}(1+p)\,t.$$

Das erste Glied in der eckigen Klammer der rechten Seite ist die Differenz mittlern specifischen Wärme der Bestandtheile und jener der Lösung; die ichung zeigt somit, dass wenn diese Differenz positiv ist, die zuzuführende ırmemenge mit steigender Temperatur abnimmt, im andern Falle, dass sie ıimmt. Für eine Temperatur $T$, für welche

$$\varDelta = \left\{\frac{c+p}{1+p} - \varkappa\right\}(1+p)\,T$$

findet die Lösung bei constanter Temperatur ohne Wärmezufuhr, also ledig- ı auf Kosten der durch die Verminderung der specifischen Wärme freige- ːdenen Wärme statt.

Die Versuche von Person bestätigen diese Schlüsse, wie folgende Tabelle, che die für einige Salze von Person beobachteten Werthe von $\lambda$ und die aus berechneten Werthe von $\varDelta$ enthält, zur Genüge ergibt.

| Name des Salzes | Wasser auf 1 Gr. Salz | $t$ | $\lambda$ | $\varDelta$ |
|---|---|---|---|---|
| ochsalz | 3,64 | 15,3 | 8,34 | 10,34 |
| » | 3,64 | 15,9 | 8,98 | 11,04 |
| » | 3,64 | 16,2 | 8,43 | 10,54 |
| | | | Mittel | 10,64 |
| » | 7,28 | 18,7 | 13,34 | 18,39 |
| » | 7,28 | 17,3 | 13,12 | 17,79 |
| » | 7,28 | 16,3 | 13,76 | 18,16 |
| » | 7,28 | 16,2 | 13,81 | 18,18 |
| » | 7,28 | 10,3 | 14,90 | 17,68 |
| » | 7,28 | 0,16 | 18,67 | 18,71 |
| | | | Mittel | 18,15 |
| » | 14,77 | 13,8 | 18,82 | 23,37 |
| 'hosphors. Natron | 5,0 | 35,4 | 58,55 | 51,08 |
| » | 10,0 | 28,8 | 63,81 | 56,32 |
| » | 10,0 | 30,4 | 64,21 | 56,31 |
| » | 20,0 | 27,8 | 63,92 | 57,34 |

| Name des Salzes | Wasser auf 1 Gr. Salz | $t$ | $\lambda$ | $\varDelta$ |
|---|---|---|---|---|
| Salpeters. Natron | 1,60 | 3,2 | 36,28 | 36,10 |
| » | 5,00 | 22,7 | 47,05 | 46,62 |
| » | 10,00 | 20,1 | 52,52 | 55,39 |
| » | 10,00 | 19,3 | 52,77 | 55,53 |
| » | 20,00 | 22,8 | 55,68 | 59,3 |
| Salpeters. Kali | 5,0 | 30,0 | 68,85 | 72,27 |
| » | 10,0 | 23,6 | 77,62 | 81,06 |
| » | 10,0 | 23,9 | 75,83 | 79,42 |
| » | 10,0 | 5,5 | 80,15 | 80,97 |
| | | | Mittel | 80,48 |
| » | 20,0 | 19,7 | 80,53 | 85,06 |
| » | 20,0 | 5,7 | 86,39 | 87,70 |
| | | | Mittel | 86,38 |

Die Beobachtungen von Person liefern, sowohl wenn man in der vorher angewandten hypothetischen Weise die verbrauchte Wärme, als auch wenn man nur die zuzuführende Wärme $\lambda$ berechnet, das interessante Resultat, dass zur Herstellung der Lösung von 1 Gr. Salz eine ganz verschiedene Wärmemenge erforderlich ist, je nach der Menge Wasser, in welcher das Salz gelöst wird. Je geringer diese Wassermenge ist, um so geringer ist auch im allgemeinen die erforderliche Wärmemenge. Die Erklärung dieser Erfahrung gibt uns die Erwägung, dass der Lösungsakt wesentlich in zwei Theile zerfällt, einmal in die Ueberführung des festen Salzes in den zweiten Aggregatzustand, und dann in die Vertheilung des gelösten Salzes in dem Lösungswasser. Nicht allein zu dem Flüssigmachen des Salzes, sondern auch zum Vertheilen desselben in dem Lösungswasser wird Wärme verbraucht. Der erste Theil der verbrauchten Wärme ist von der Menge des Lösungsmittels durchaus unabhängig, der zweite jedoch nicht, er nimmt mit der Menge des Lösungsmittels zu, da mit dieser die Vertheilung in einem immer grössern Raume zu geschehen hat, die gelösten Salztheilchen also immer grössere Wege geführt werden müssen. Die Richtigkeit dieser Erklärung ergibt sich aus der bekannten Thatsache, dass ein Verbrauch von Wärme nicht allein eintritt, wenn man festes Salz in Wasser löst, sondern auch, wenn man zu einer concentrirteren Lösung reines Wasser fügt, die concentrirtere Lösung also in eine verdünntere verwandelt. Es kann dieses auch nicht auffallend erscheinen, wenn man erwägt, dass das weitere Verbreiten des Salzes in der dünnern Lösung gewissermassen eine weitere Verflüssigung des Salzes ist, dass dadurch das Salz immer dünnflüssiger wird.

Die Auflösungswärme der Salze wendet man bei den sogenannten Kältemischungen an, um sehr niedrige Temperaturen zu erzeugen. Verhindert man nämlich, dass bei der Auflösung eines Salzes der Flüssigkeit von aussen Wärme zugeführt wird, so wird die gesammte Wärme, welche zur Verflüssigung des Salzes verbraucht wird, der Flüssigkeit selbst entzogen, dieselbe erfährt daher eine entsprechende Abkühlung. So erhält man, wie vorhin erwähnt wurde, durch die Mischung von 1 Theile Salmiak und 2 Theilen Wasser eine Abkühlung von $+ 10^0$ auf $- 10^0$ C. Gleiche Theile Schwefelcyankalium und Wasser kühlen sich von $+ 18^0$ auf $- 21^0,3$ C ab.

Viel bedeutender ist noch die Abkühlung, wenn man die Kältemischungen anstatt aus Wasser und Salz, aus Schnee oder gestossenem Eise und Salz herstellt. Durch die Molekularanziehung zwischen den Theilen des Salzes und des Schnees wird nämlich letzterer flüssig und in dem flüssig gewordenen Schnee oder Eise löst sich dann das Salz auf. Die Wärmebindung ist dann eine doppelte, einmal bei der Ueberführung des Schnees in den flüssigen Zustand, dann bei der Lösung des Salzes, und die Abkühlung wird dann bis zur Gefriertemperatur der Lösung reichen, weiter jedoch nicht, da bei weiterer Temperaturerniedrigung ein Theil des Wassers wieder friert, und durch die dann frei werdende Wärme die Temperatur wieder bis zum Gefrierpunkt der Lösung steigt. In der That wird dieses auch durch den Versuch bestätigt;

mischt man ungefähr 1 Kilogramm Schnee mit $^1/_3$ Kilogramm Kochsalz, so erhält man eine flüssige Masse, deren Temperatur — 21° C. ist. Das ist nach den Versuchen von Rüdorff der Gefrierpunkt einer gesättigten Salzlösung. Zum Schmelzen des Schnees werden allein in dem Falle 79 Wärmeeinheiten verbraucht, würde derselbe also plötzlich flüssig werden, so würde allein dadurch die Temperatur des Gemisches ungefähr — 79° werden. Da nun aber unterhalb — 21° das Wasser aus der Lösung wieder gefrieren würde, so wird zunächst auch nur so viel Schnee und Kochsalz flüssig, dass diese Temperatur erreicht wird, also etwa $^1/_4$ des Gemisches. Auf dieser Temperatur wird dann das Gemische stehen bleiben, bis die ganze Menge in Folge der von aussen hinzutretenden Wärme flüssig geworden ist. Hieraus ergibt sich zugleich, dass die angeführte Mischung aus Schnee und Kochsalz, welche gerade eine gesättigte Lösung liefert, die wirksamste aus Schnee und Kochsalz herstellbare Kältemischung ist. Nähme man weniger Kochsalz, so würde die Abkühlung nur bis zu dem Gefrierpunkt dieser Lösung reichen können, also, da weniger concentrirte Lösungen einen höhern Gefrierpunkt haben, nicht bis — 21° gehen können. Nimmt man mehr Kochsalz, so wird die Temperatur allerdings — 21° werden, indess wird diese nicht von so langer Dauer sein, als bei der gerade gesättigten Lösung, da dann ein Theil des Kochsalzes ungelöst bleibt, und der ungelöste Theil auf diese niedrige Temperatur gebracht und dort gehalten werden muss. Wenn dann von aussen Wärme zutritt, so wird auch dieses Kochsalz mit erwärmt, und da somit die bei der neuen Schmelzung verbrauchte Wärme zum Theil aus dem erwärmten Kochsalz genommen wird, so sieht man, dass das Gemische früher vollständig geschmolzen werden muss. Diese Schlüsse sind durch vielfache Versuche von Rüdorff betätigt worden [1].

Mischt man in gleicher Weise 3 Theile krystallisirtes Chlorcalcium ($CaCl + 6\,Aq$) und 2 Theile Schnee oder zerstossenes Eis, so erhält man eine Temperatur von — 33°; nach Rüdorff berechnet sich die Gefriertemperatur der Lösung zu — 34°. Ein Gemisch von 2 Theilen Chlorcalcium und 1 Theil Schnee gibt die Temperatur — 42°.

Sehr wirksame Kältemischungen kann man auch durch Vermischen von Schnee und solchen Flüssigkeiten hervorbringen, welche wegen ihrer Verwandtschaft zum Wasser den Schnee zum Schmelzen bringen, und welche dann mit Wasser gemischt einen sehr niedrigen Gefrierpunkt haben. Das ist z. B. der Fall bei Mischungen von Schnee und Schwefelsäure oder irgend einer andern der erst in niedrigen Temperaturen gefrierenden Säuren, Salpetersäure, Salzsäure etc. Die Kälte entsteht dann lediglich durch die beim Schmelzen des Schnees verbrauchte Wärme, und der niedrigste zu erreichende Temperaturgrad ist der Gefrierpunkt des entstandenen Flüssigkeitsgemisches.

1) Man sehe *Rüdorff*, Poggend. Ann. Bd. CXXII.

## §. 62.

**Sieden der Flüssigkeiten.** Wenn man die festen Körper bis zu einer bestimmten Temperatur erwärmt, so gehen sie aus dem ersten in den zweiten Aggregatzustand über; erwärmt man die flüssigen Körper dann weiter und weiter, so dehnen sich dieselben zunächst aus; bis zu einer bestimmten Temperatur erwärmt, zeigen dann aber die Flüssigkeiten eine dem Schmelzen analoge Aenderung, sie nehmen den dritten Aggregatzustand an, sie verwandeln sich in Dampf. Wird z. B. dem auf 100⁰ erhitzten Wasser noch mehr Wärme zugeführt, so sieht man, wie im Innern des Wassers sich Blasen bilden, vorzugsweise von den Wänden aus; diese Blasen steigen auf, heben zum Theil das darüber befindliche Wasser empor und versetzen es in Wallung. Beim Aufsteigen vergrössern sich die Blasen immer mehr, und wenn sie die Oberfläche des Wassers berühren, so platzen sie, und der in ihnen enthaltene Dampf entweicht in die umgebende Luft, in welcher derselbe in der Form von Wolken uns sichtbar wird. Wird das Sieden der Flüssigkeit hinlänglich lange fortgesetzt, so kann man auf diese Weise die gesammte Flüssigkeit in Dampf verwandeln und aus dem Gefässe vertreiben.

Dasselbe, was beim Schmelzen der Körper erwähnt wurde, gilt auch vom Sieden derselben, alle Körper sieden, wenn wir voraussetzen, sie stehen unter dem Drucke der äussern Atmosphäre, $760^{mm}$, bei einer ganz bestimmten für jeden flüssigen Körper besondern und ihn charakterisirenden Temperatur. Die Siedetemperaturen der verschiedenen Körper sind sehr verschieden, sie liegen zwischen den weitesten Grenzen, einige sieden schon in sehr niedrigen Temperaturen, zum Theil unter $0^0$, wie die schweflige Säure bei $-10^0$, Schwefeläther bei $36^0$, Alkohol bei $78^0$, andere erst in höhern Temperaturen, so das Quecksilber bei $350^0$, Leinöl bei $316^0$, Phosphor bei $290^0$. Einige Körper, wie die schwer schmelzbaren Metalle, ist es noch nicht gelungen bis zur Siedetemperatur zu erwärmen, wir sind indess berechtigt anzunehmen, dass auch diese zum Sieden gebracht werden könnten, wenn wir im Stande wären, hinlänglich hohe Temperaturen zu erzeugen. Nur diejenigen Körper können nicht zum Sieden gebracht werden, welche in Folge der Temperaturerhöhung eine chemische Zersetzung, eine Aenderung ihrer Zusammensetzung erleiden.

Die Flüssigkeiten sieden nicht nur bei einer bestimmten Temperatur, sondern sie zeigen auch darin ein ganz analoges Verhalten, wie bei dem Schmelzen, dass während des Siedens die Temperatur ganz constant dieselbe bleibt. Tauchen wir das Thermometer in siedendes Wasser, so zeigt das Quecksilber, unbedeutende Schwankungen abgerechnet, dieselbe Temperatur, so lange das Wasser siedet; es sinkt, sobald das Wasser aufhört zu sieden, und steigt nur, wenn man mit dem Erhitzen des Gefässes fortfährt, nachdem alles Wasser aus dem Gefässe verdampft ist.

Da nun ebenso wie bei dem Schmelzen aus dem Feuer Wärme in die Flüssigkeit übergeht, so lange man erhitzt, so folgt, dass auch beim Sieden,

beim Uebergange der Flüssigkeiten in den dritten Aggregatzustand Wärme verbraucht wird. Dass dieser Wärmeverbrauch beim Sieden zur Ueberführung der Flüssigkeiten in die Dampfform ebenso wesentlich ist, wie der Wärmeverbrauch beim Schmelzen, zeigt eine genauere Betrachtung des Siedens. Es reicht nämlich auch hier nicht aus, dass wir die Flüssigkeiten bis zur Siedetemperatur erhitzen, um sie in Dampf zu verwandeln, sondern es bedarf einer fortgesetzten Erwärmung und nur nach Maassgabe dieser Erwärmung ist das Sieden mehr oder weniger heftig. Bei starker Erwärmung wallt die Flüssigkeit stark, und Dampf entweicht in grosser Menge, bei schwacher Erwärmung dagegen geht die Dampfbildung auch nur langsam und allmählich vor sich.

Wir lassen hier die Angabe einiger Siedepunkte folgen, für weiteres auf die Lehrbücher der Chemie verweisend:

**Tabelle der Siedepunkte einiger Flüssigkeiten,**
unter dem Drucke von 760mm [1]).

| | | | |
|---|---|---|---|
| Quecksilber | 350° C. | Salpetersäure (1,522) | 86° C. |
| Einf. Schwefelsäurehydrat | 325 " | Benzol | 80,4 " |
| Schwefel | 447,5 " | Alkohol | 78,4 " |
| Terpentinöl | 293 " | Essigsaures Aethyl | 74,3 " |
| Phosphor | 290 " | Methylalkohol | 65,5 " |
| Benzoesaures Aethyl | 209 " | Aceton | 56,3 " |
| Oxalsaures Aethyl | 184 " | Schwefelkohlenstoff | 46,6 " |
| Jod | 175 " | Aethyläther | 34,9 " |
| Amylalkohol | 131 " | Wasserfreie Schwefelsäure | 25 " |
| Zinnchlorid | 120 " | Aldehyd | 20,8 " |
| Wasser | 100 " | Chloräthyl | 11 " |

## §. 63.

**Aenderungen des Siedepunktes bei constantem Druck.** Wir haben im Vorigen angegeben, dass die Siedetemperatur einer Flüssigkeit, wenn die Flüssigkeit unter dem Drucke der Atmosphäre, 760mm siedet, constant und immer dieselbe sei. Versteht man darunter die Temperatur, welche ein in die siedende Flüssigkeit getauchtes Thermometer zeigt, so findet man jedoch diesen Satz nicht mit aller Strenge richtig, man beobachtet vielmehr, dass sich merkliche, wenn auch nur kleine Abweichungen zeigen, je nach der Natur der Wände des Gefässes, in welchem die Flüssigkeit siedet. Die ersten genauern Beobachtungen dieser Art rühren von Gay-Lussac her [2]), welcher fand, dass die Temperatur des in einem Glasgefässe siedenden Wassers im allgemeinen höher sei als diejenige des in einem Metallgefässe siedenden Wassers. Für letzteres gibt er an, dass,

1) Theils nach der Zusammenstellung in Gehler's Physikal. Wörterbuch Bd. X. p. 1051 ff., theils nach Angaben von *Kopp,* Poggend. Ann. Bd. LXXII u. A.

2) *Gay-Lussac,* Ann. de chimie par Guyton de Morveau. T. LXXXII. Ann. de chim. et de phys. T. VII.

wie auch sonst die Form und Grösse des Gefässes gewesen sei, die Temperatur des Wassers immer gleich 100° sich gezeigt habe. In einem reinen Glasgefässe stieg dagegen das Thermometer bis auf 101°,23. Wurde in das Glasgefäss gepulvertes Glas gebracht, so sank die Temperatur des siedenden Wassers auf 100°,33, und wenn Metallfeilicht in das Gefäss gebracht wurde, so sank die Temperatur auf 100°. Munke[1]) und Rudberg[2]) fanden dieses bestätigt, letzterer fand die Temperatur des siedenden Wassers in einem eisernen Gefässe um 1°,3 C. niedriger als in einem gläsernen, und Munke gibt an, dass in verschiedenen Metallen und in verschiedenen Gläsern die Temperaturen des siedenden Wassers ebenfalls verschieden wären. Setzte er die Temperatur des in einem Gefässe aus weissem Glase siedenden Wassers gleich 100, so fand er sie in einem silbernem Gefässe um 0°,25, in einem von Platin um 0°,6 C., in Messing, Blei, Zinn um 0°,1—0°,2 tiefer. Dagegen war die Temperatur in einer Sorte grünen Glases um 0°,75, in einer andern um 0°,12, in einem Geschirre aus Fayence um 0°,35 und in einem irdenen Topfe ebenfalls um 0°,35 C. höher als in dem Glasgefässe.

Die ausgedehntesten Untersuchungen über diese Frage hat später Marcet angestellt[3]); er wies nach, dass die Temperatur der siedenden Flüssigkeiten in den Gefässen sehr verschieden geändert wird, je nach der Adhäsion der Flüssigkeiten zu den Gefässen. Je stärker die Adhäsion der Flüssigkeiten zur Substanz des Gefässes ist, um so höher ist die Temperatur der siedenden Flüssigkeit. Deshalb siedet das Wasser in Metallgefässen eher als in gläsernen, und deshalb wird der Siedepunkt in gläsernen Gefässen niedriger, wenn Eisenfeilicht hineingebracht wird. Besonders zwei Versuche sind es, welche den von Marcet aufgestellten Satz beweisen. Der erste zeigte ihm, dass wenn man einen Glaskolben, in welchem das siedende Wasser die Temperatur 101°,2 zeigte, im Innern mit einer dünnen Schicht Schwefel überzog, der Siedepunkt auf 99°,85 herabging, dass das Wasser dort um 0°,15 weniger warm war als in einem eisernen Gefässe. Als er die Innenwand des Ballons mit einer gleichförmigen dünnen Schicht Gummilack überzog, zeigte das siedende Wasser nur eine Temperatur von 99°,7. Zu demselben Resultate gelangte er, als er das Innere eines eisernen oder kupfernen Gefässes mit einer ebensolchen Schicht Gummilack überzog, die Temperatur des siedenden Wassers fand sich 99°,8. Der andere der erwähnten Versuche war folgender. Die Temperatur des siedenden Wassers in einem neuen Kolben von grünem Glas war 101°. In diesen Kolben wurde darauf concentrirte Schwefelsäure gebracht und mehrere Stunden darin gelassen, darauf wurde er mit heissem Wasser so lange ausgespült, bis in dem Spülwasser keine Spur von Schwefelsäure mehr zu erkennen war. Wenn dann reines destillirtes Wasser in demselben zum Sieden gebracht

1) *Munke,* Gilbert's Ann. Bd. LVII.
2) *Rudberg,* Poggend. Ann. Bd. XL.
3) *Marcet,* Poggend. Ann. Bd. LVII.

wurde, so stieg die Temperatur des siedenden Wassers auf 105°—106° C. Einen ganz ähnlichen Erfolg hatte die Behandlung eines andern Kolbens mit einer heissen concentrirten Lösung von kaustischem Kali. Vorher zeigte in demselben das siedende Wasser die Temperatur 101°, nach demselben die Temperatur 103°.

Wie wir in dem ersten Theile sahen, ist die Adhäsion des Wassers an reinem Glase weit bedeutender als an nicht reinem Glase. Die Wirkung der Schwefelsäure und des kaustischen Kalis ist nun aber eine vollständige Reinigung des Ballons, alle demselben fest anhaftenden Theilchen von organischem Staube, welche das mechanische Ausspülen mit heissem Wasser nicht fortnimmt, werden durch die Wirkung dieser ätzenden Substanzen fortgenommen; die Innenwand des Ballons wird dadurch also vollständig rein, und somit die Adhäsion des Wassers am Glase bedeutend grösser. Mit der vergrösserten Adhäsion des Wassers an der Gefässwand steigt, mit der verringerten sinkt die Temperatur des siedenden Wassers, wir sind somit berechtigt, in der Verschiedenheit der Adhäsion den Grund dieser Temperaturänderung anzuerkennen.

Damit stimmt auch überein, dass das Thermometer sofort auf fast 100° sank, als in das bei 105° siedende Wasser Hammerschlag geworfen wurde, wodurch zugleich das Sieden um vieles heftiger wurde. Ja, wenn das Wasser über 100° erwärmt nicht im Sieden war, so trat sofort nach Einbringen von Hammerschlag ein heftiges Sieden ein.

Dieselben Resultate wie mit Wasser erhielt Marcet mit einigen anderen Flüssigkeiten, auch diese zeigten beim Sieden eine verschiedene Temperatur, je nach der Beschaffenheit der Wände des Gefässes, in welchem sie siedeten. So fand Marcet die Temperatur des siedenden Alkohols von 0,801 spec. Gewicht

| im Metallgefäss | Glaskolben | do. mit Hammerschlag |
|---|---|---|
| 78°,5 | 79°,20 | 78°,75 |

Trotz dieser Verschiedenheit der Temperaturen der siedenden Flüssigkeiten, je nach der Beschaffenheit der Gefässe, in welchen sie sieden, können wir dennoch unsere Behauptung aufrecht erhalten, dass der Siedepunkt einer Flüssigkeit unter demselben Luftdruck durchaus constant sei, wenn wir als den Siedepunkt einer Flüssigkeit nicht die von dem Thermometer angegebene Temperatur, wenn er in die siedende Flüssigkeit taucht, sondern jene ansehen, welche das Thermometer anzeigt, wenn es vollständig von den Dämpfen der siedenden Flüssigkeit umgeben ist. Schon Rudberg[1]) hat diese Beobachtung gemacht und darauf die Vorschrift zur Bestimmung des Siedepunktes am Thermometer gegründet, dass man dasselbe nur in den aus dem unter 760$^{mm}$ siedenden Wasser aufsteigenden Dampf zu halten habe. Die ausgedehnteste

1) *Rudberg*, Poggend. Ann. Bd. XL.

Bestätigung dieses Satzes lieferten aber die Versuche von Marcet[1]), welcher bei fast allen den vorhin erwähnten Versuchen auch die Temperatur des Dampfes beobachtete, und bei allen dieselbe, nach seinem Thermometer gleich 99,9 fand; so gibt er als Mittel aus vielen Versuchen z. B. folgende Werthe.

| Temperatur des | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Wassers | Dampfes | Wassers | Dampfes | Wassers | Dampfes |
| in Metallgefässen | | in Glaskolben | | in Glas mit Hammerschlag | |
| 100° | 99°,84 | 101° | 99°,89 | 100,26° | 99°,89 |

Der Unterschied dieser drei Dampftemperaturen, der nur 0°,05 beträgt, ist durchaus innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler.

Ebenso fand Marcet diesen Satz mit dem vorhin erwähnten Alkohol bestätigt; er fand beim Sieden die Temperatur

| | im Metallgefäss | Glaskolben | do. mit Hammerschlag |
|---|---|---|---|
| der Flüssigkeit | 78°,50 | 79°,20 | 78°,75 |
| des Dampfes | 78°,35 | 78°,40 | 78°,33 |

Es ergibt sich somit auf das unzweideutigste, dass die durch die Beschaffenheit der Gefässwände hervorgebrachte Erhöhung der Temperatur der siedenden Flüssigkeit auf die Temperatur der Dämpfe keinen Einfluss hat, dass diese unter demselben äussern Drucke immer constant dieselbe ist. Definiren wir daher die Siedetemperatur einer unter dem Drucke 760$^{mm}$ siedenden Flüssigkeit als jene, welche ein Thermometer in den aus derselben entbundenen Dämpfen zeigt, so ist diese constant für eine und dieselbe Flüssigkeit ebenso wie die Schmelztemperatur.

Eine in gewisser Weise mit der soeben betrachteten Aenderung ähnliche, in anderer jedoch mit ihr nicht vergleichbare Aenderung der Siedetemperatur erfährt eine Flüssigkeit, wenn in ihr feste, selbst nicht verdampfende Substanzen, wie Salze, aufgelöst sind. Auch aus Salzlösungen verdampft beim Sieden nur reines Wasser, wie sich aus der bekannten Thatsache ergibt, dass man durch Abdampfen einer Lösung den ganzen Gehalt an Salz wieder erhält. Es ist also auch hier nur das Wasser, welches in den dritten Aggregatzustand übergeführt wird, welches also strenge genommen siedet. Dennoch aber siedet eine Salzlösung erst bei höherer Temperatur als reines Wasser, und zwar bei um so höherer, je grösser der Gehalt der Lösung an Salz ist. Die Thatsache dieser Erhöhung der Siedetemperatur ist eine lang bekannte, man musste in den Salinen darauf aufmerksam werden. Der Erste jedoch, welcher genauer das Verhältniss der Erhöhung der Siedetemperatur zu den gelösten Salzmengen untersuchte, war Legrand[2]). Derselbe stellte Lösungen von bestimmtem Salzgehalte her und brachte dieselben in einem Platintiegel oder in einem Glascylinder zum Sieden. Das Thermometer wurde soweit in die Flüssigkeit gesenkt, dass das Gefäss und ein Theil der Röhre sich in derselben

---

1) *Marcet* a. a. O.

2) *Legrand*, Ann. de chim. et de phys. T. LIII. Poggend. Ann. Bd. XXXVII.

l. Die Angaben desselben wurden für den aus der Flüssigkeit hervorlen Theil der Röhre corrigirt, das heisst, es wurde berechnet, wie hoch ıecksilber stehen würde, wenn die Röhre bis zum Ende des Quecksilber- in die Flüssigkeit eingetaucht gewesen wäre. Bei manchen Lösungen das Sieden unter sehr heftigem Stossen statt; um dieses zu vermeiden und higes Sieden zu erzielen, warf Legrand in die Lösungen kleine Stückchen etall, Zink oder Eisen. Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung r der von Legrand erhaltenen Resultate. Die erste Columme enthält ızahl von Graden, um welche die Temperatur der Salzlösungen, welche ındert Wasser die in der gleichen Horizontalreihe der folgenden Columnen ebene Menge des an der Spitze jeder Columme angeführten Salzes ent- ı, beim Sieden höher waren als die Temperatur des unter gleichen Verssen siedenden Wassers.

**Tabelle der Siedepunktserhöhungen durch gelöste Salze nach Legrand.**

| ıung | Kochsalz | Chlor-kalium | Salpeters. Natron | Salpeters. Kali | Chlor-calcium | Salpeters. Kalk | Salpeters. Ammoniak |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C. | 7,7 | 9,0 | 9,3 | 12,2 | 10,0 | 15,0 | 10,0 |
| | 13,4 | 17,1 | 18,7 | 26,4 | 16,5 | 25,3 | 20,5 |
| | 18,3 | 24,5 | 28,2 | 42,2 | 21,6 | 34,4 | 31,3 |
| | 23,1 | 31,4 | 37,9 | 59,6 | 25,8 | 42,6 | 42,4 |
| | 27,7 | 37,8 | 47,7 | 78,3 | 29,4 | 50,4 | 53,8 |
| | 31,8 | 44,2 | 57,6 | 98,2 | 32,6 | 57,8 | 65,4 |
| | 35,8 | 50,5 | 67,7 | 119,0 | 35,6 | 64,9 | 77,3 |
| | 39,7 | 56,9 | 77,9 | 140,6 | 38,5 | 71,8 | 89,4 |
| | — | — | 88,3 | 163,0 | 41,3 | 78,6 | 101,9 |
| | — | — | 98,8 | 185,9 | 44,0 | 85,3 | 114,9 |
| | — | — | 109,5 | 209,2 | 46,8 | 91,9 | 128,4 |
| | — | — | 120,3 | 233,0 | 49,7 | 98,4 | 142,4 |
| | — | — | 131,3 | 257,6 | 52,6 | 104,8 | 156,9 |
| | — | — | 142,4 | 283,3 | 55,6 | 111,2 | 172,0 |
| | — | — | 153,7 | 310,2 | 58,6 | 117,5 | 188,0 |
| | — | — | 165,2 | — | 61,6 | 123,8 | 204,4 |
| | — | — | 176,8 | — | 64,6 | 130,0 | 221,4 |
| | — | — | 188,6 | — | 67,6 | 136,1 | 238,8 |
| | — | — | 200,5 | — | 70,6 | 142,1 | 256,8 |
| | — | — | 212,6 | — | 73,6 | 148,1 | 275,3 |

Es fragt sich nun, ob diese Erhöhung der Temperatur der siedenden Salz- ; sich auch auf den aus der siedenden Lösung entweichenden Dampf ckt, oder ob sie, wie bei der vorhin betrachteten Erscheinung, die Tem-

peratur des Dampfes ungeändert lässt. Um diese Frage zu entscheiden, stellte Rudberg[1]) eine grosse Anzahl Versuche an, und er schloss aus diesen, dass die Temperatur der aus siedenden Lösungen entweichenden Dämpfe ganz dieselbe sei, als die Temperatur der aus siedendem reinem Wasser emporsteigenden Dämpfe. Er brachte zu dem Ende in einem Kochgefäss, welches ganz dieselbe Einrichtung hatte, wie das von uns zur Bestimmung der Siedepunkte beschriebene, Salzlösungen zum Sieden und befestigte dann in dem Cylinder das Thermometer gerade so, als wenn er den Siedepunkt des Thermometers hätte bestimmen wollen. Aus dem gleichzeitig beobachteten Barometerstande liess sich, wie wir später zeigen werden, die Temperatur bestimmen, welche das Thermometer hätte zeigen müssen, wenn reines Wasser in dem Kochgefäss gewesen wäre. Mit der so bestimmten Temperatur wurde dann die Angabe des Thermometers verglichen; beide Temperaturen fanden sich, wie unter andern folgende Angaben zeigen, vollständig gleich.

| Flüssigkeit | Barometer | berechnete Temperatur d. Dämpfe | beobachtete Temperatur d. Dämpfe | Unterschied |
|---|---|---|---|---|
| Conc. Salpeterlösung | 769mm,17 | 100°,33 | 100°,36 | + 0,03 |
| weiter conc. | 761,9 | 100°,07 | 100°,08 | + 0,01 |
| Conc. Lösung von salpeters. Kalk | 765,5 | 100°,20 | 100°,18 | — 0,02 |
| weiter conc. | 761,5 | 100°,06 | 100°,07 | + 0,01 |
| Conc. Lösung von salzs. Kalk | 755,7 | 99°,84 | 99°,89 | + 0,05 |
| äusserst conc. | 754,3 | 99°,79 | 99°,84 | + 0,05 |
| Destillirt. Wasser | 753,99 | 99°,78 | 99°,83 | + 0,05 |

Wie man sieht, sind die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Temperaturen so klein, dass sie unzweifelhaft den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden dürfen. Es geht das besonders noch daraus hervor, dass auch bei der Beobachtung der Temperatur der aus reinem Wasser emporsteigenden Dämpfe sich ein ganz ebenso grosser Unterschied findet.

Es galt demnach als ausgemacht, dass auch der aus siedenden Salzlösungen entweichende Dampf nur die Temperatur 100° habe, und man suchte durch später zu erwähnende theoretische Gründe diese auffallende Erscheinung, wonach der Dampf aus einer Lösung zuweilen 50° kälter sein sollte als die Lösung, zu erklären. Regnault[2]) erst trat gegen diese Ansicht auf, indem er ausführte, dass man doch nicht füglich annehmen könne, der aus der siedenden

1) *Rudberg,* Poggend. Ann. Bd. XXXVII.
2) *Regnault,* Comptes Rendus XXXIX. Poggend. Ann. Bd. XCIII.

Lösung aufsteigende Dampf habe eine so bedeutend auffallend niedrigere Temperatur als die obern Schichten der Lösung. Er stellte deshalb eine neue Reihe von Versuchen an und fand zwar in diesen die Rudberg'sche Beobachtung auf das vollständigste bestätigt, zugleich aber glaubte er den Grund derselben zu erkennen. Er fand nämlich, dass sich das Thermometer in den heissen Dämpfen immer mit Wasser beschlägt, welches zum Theil von dem Stiel des Thermometers, an dem es sich niedergeschlagen hat, an das Gefäss herabrinnt. Daraus folgt dann aber, dass man bei dieser Beobachtungsmethode nicht die Temperatur der aus der Salzlösung entweichenden Dämpfe misst, sondern diejenige des an der Thermometerkugel siedenden reinen Wassers. Regnault versuchte durch passend angebrachte Schirme zu verhindern, dass das am Stiele des Thermometers niedergeschlagene Wasser an das Gefäss des Thermometers herabfliessen konnte, allein es gelang in den seltensten Fällen, das Gefäss trocken zu erhalten. Wenn es aber, sehr nahe über der Flüssigkeit, gelang, so zeigte das Thermometer in der That eine höhere Temperatur, welche sich derjenigen der siedenden Flüssigkeit um so mehr näherte, je näher das Gefäss des Thermometers der Oberfläche derselben war.

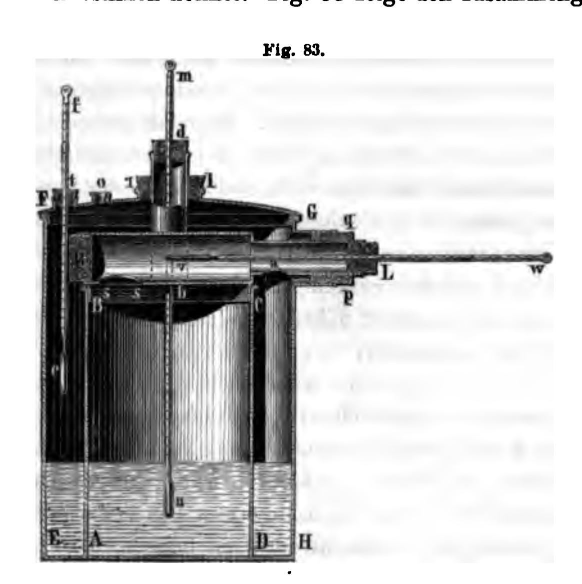
Regnault's Erklärungsweise der Rudberg'schen Beobachtung lässt noch manches in der Sache unklar, besonders sind seine Beobachtungen nicht hinreichend beweisend, da es nicht gelang, das Thermometergefäss, selbst wenn es gegen das vom Stiel herabrinnende Wasser geschützt war, trocken zu erhalten, und da nur nahe über der Flüssigkeit die Temperatur höher war, als Rudberg sie gefunden. Denn wenn die Dämpfe in der That heisser sind als 100°, woher kommt es dann, dass sie sich doch an der Thermometerkugel niederschlagen?

Trotzdem aber muss man die Regnault'sche Erklärungsweise der Rudberg'schen Beobachtung für richtig halten, indem, wie ich nachgewiesen habe[1]), es aus theoretischen Gründen, die wir im Folgenden kennen lernen werden, unmöglich ist, dass die Temperatur der aus siedenden Salzlösungen entweichenden Dämpfe nur 100° betrage. Neuerdings hat nun auch Magnus in der That die höhere Temperatur derselben experimentell gezeigt, indem er einen einfachen von Rüdorff ihm vorgeschlagenen Kunstgriff anwandte[2]). Derselbe besteht darin, dass man in den aus der siedenden Lösung entwickelten Dampf ein Thermometer einbringt, welches vorher auf die Temperatur der siedenden Lösung erwärmt ist. Magnus wandte ein Kochgefäss an, welches aus zwei in einander gesetzten Cylindern bestand und mit einem Deckel bedeckt wurde, welcher mehrere Oeffnungen zum Einsetzen der Thermometer und zum Auslassen des Dampfes enthielt. Das Gefäss wurde ungefähr bis zur halben Höhe mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt, und dann die Flüssigkeit zum Sieden gebracht. Die Dämpfe stiegen dann sowohl in dem innern Cylinder auf,

1) *Wüllner*, Poggend. Ann. Bd. CIII u. CX.
2) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. CXII.

als in dem von den beiden Cylindern gelassenen Raume; letztere dienten dazu, um den innern Raum vor äusserer Abkühlung zu schützen. In diesen wurde dann das von einer offenen Röhre umschlossene, vorher auf die Temperatur der Flüssigkeit erwärmte Thermometer horizontal eingebracht, um zu verhindern, dass an dem Thermometer niedergeschlagenes Wasser an das Gefäss desselben hinabsinken konnte. Fig. 83 zeigt den zusammengestellten Apparat, der wohl ohne detaillirtere Beschreibung verständlich ist. War die Röhre $RL$ mit dem Thermometer eingeschoben, so wurde auf den Cylinder der Deckel aufgesetzt, so dass das zur Beobachtung dienende in der Röhre $RL$ befindliche Thermometer rings von einer Dampfschicht umgeben und gegen äussere Abkühlung geschützt war. Das Thermometer sinkt dann langsam bis zu einer Temperatur, welche etwas niedriger als diejenige der Lösung, immer aber höher ist als 100°. Stieg bei zunehmender Concentration der Lösung die Temperatur derselben, so stieg gleichzeitig auch diejenige des im Dampfe gehaltenen Thermometers *vw*.

Fig. 83.




So erhielt Magnus unter andern bei einer siedenden Chlorcalciumlösung gleichzeitig folgende Temperaturen.

| Temperatur der Flüssigkeit | Temperatur des Dampfes | Differenz |
|---|---|---|
| 107°,0 | 105°,25 | 1°,75 |
| 107,5 | 105,5 | 2,0 |
| 108,0 | 105,8 | 2,2 |
| 109,2 | 106,5 | 2,7 |
| 110,0 | 107,0 | 3,0 |
| 111,0 | 107,6 | 3,4 |
| 112,0 | 108,1 | 3,9 |
| 113,0 | 108,8 | 4,2 |
| 114,0 | 110,0 | 4,0 |
| 115,0 | 110,9 | 4,1 |
| 116,0 | 111,2 | 4,8 |

Magnus macht darauf aufmerksam, dass diese Zahlen keinen absoluten Werth haben, da eine andere Versuchsreihe etwas andere Werthe ergab. Die

Temperatur des Dampfraumes hängt nämlich wesentlich mit ab von der Temperatur seiner Wände, und diese von der äussern Abkühlung. An der Aussenwand des äussern Cylinders schlagen sich die Dämpfe nieder, dort kann also die Temperatur nicht viel über 100° betragen. Dadurch muss dann auch die Temperatur des innern Dampfraumes immer etwas abgekühlt werden. Beachtet man das, so wird man aus diesen Versuchen den Schluss ziehen dürfen, dass die Temperatur der Dämpfe jener der Salzlösungen gleich ist, dass also die Salzlösungen in der That einen höhern Siedepunkt haben als reines Wasser.

## §. 64.

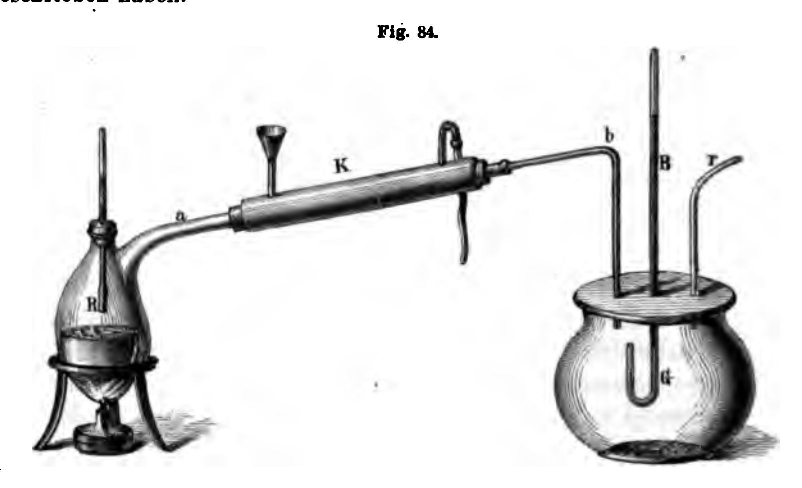
**Abhängigkeit des Siedepunktes vom Drucke.** In dem Bisherigen haben wir stets, wenn von dem Sieden einer Flüssigkeit die Rede war, vorausgesetzt, dass dieselbe unter dem Drucke der Atmosphäre oder genauer bei $760^{mm}$ zum Sieden gebracht wurde. Unter dieser Voraussetzung war der Siedepunkt ein constanter für ein und dieselbe Flüssigkeit, ausser wenn sie feste Substanzen gelöst enthält, in welchem Falle er mit der Menge der gelösten Substanz sich ändert.

Der Siedepunkt einer Flüssigkeit ist jedoch nicht mehr derselbe, wenn der äussere Druck, unter welchem die Flüssigkeit steht, ein anderer ist. Man überzeugt sich davon schon leicht, wenn man bei verschiedenem Barometerstande einfach in der Atmosphäre Wasser zum Kochen bringt, und mit den früher erwähnten Vorsichtsmassregeln die Temperatur der Dämpfe bestimmt. Nur bei einem Luftdrucke von $760^{mm}$ findet man die Temperatur des Dampfes gleich 100°, zeigt das Barometer einen geringern Luftdruck an, so zeigt das Thermometer auch eine niedrigere Temperatur der Dämpfe, ist der Barometerstand höher, so ist auch die Siedetemperatur eine höhere. Ist z. B. der Barometerstand nur $733^{mm}$, so siedet das Wasser schon bei 99°, ist er $720^{mm}$, schon bei 98°,5. Steigt er dagegen auf $770^{mm}$, so zeigt das in die siedenden Dämpfe gehaltene Thermometer die Temperatur 100°,4.

Man kann sich mit Hülfe der Luftpumpe sehr leicht überzeugen, dass das Wasser bei sehr niedrigen Temperaturen, ja schon bei der Temperatur 0° sieden kann, wenn man den auf ihm lastenden Luftdruck hinreichend vermindert. Man erwärme z. B. in einem Gefässe Wasser bis zur Temperatur 50° und stelle es dann unter die Glocke der Luftpumpe. Verdünnt man dann rasch die Luft, bis das Manometer nur mehr einen Druck von cca. $90^{mm}$ anzeigt, so beginnt das Wasser sehr heftig zu sieden; es bilden sich ebenso in der ganzen Wassermasse Dampfblasen, welche sich vergrössernd aufsteigen und das Wasser in Wallung versetzen, wie wenn man das Wasser unter gewöhnlichem Luftdruck bis 100° erwärmt und zum Sieden bringt. Noch deutlicher kann man die Abhängigkeit des Siedepunktes von dem äussern Drucke mit dem Apparate Fig. 84 nachweisen. In den Hals einer tubulirten Retorte *R* setzt man luftdicht eine Röhre *ab*, welche bei *b* umgebogen ist und mit ihrem

untern Ende durch den luftdicht schliessenden Deckel in ein Gefäss *G* mündet. Das Rohr *ab* wird mittels eines Kühlrohres *K*, durch welches immer ein Strom kalten Wassers geht, auf einer niedrigen Temperatur erhalten. Durch den Deckel des Gefässes *G* ist ebenfalls das offene Ende eines Heberbarometers *B* in das Gefäss eingelassen und eine Röhre *r* geführt, welche den innern Raum des Gefässes mit einer Luftpumpe in Verbindung setzt. Füllt man nun in die Retorte *R* etwas Wasser, setzt in den Tubulus derselben, am besten mit einem durchbohrten Kautschukpfropfen, ein Thermometer luftdicht ein, und pumpt dann aus dem Gefässe *G* und somit aus dem ganzen Apparate die Luft bis zu einem bestimmten kleinen Drucke aus, so siedet das in der Retorte *R* enthaltene Wasser bei einer dem kleinern Drucke entsprechenden niedrigern Temperatur. Im übrigen zeigen sich aber genau dieselben Erscheinungen, welche wir vorhin bei dem Sieden unter dem Drucke der atmosphärischen Luft beschrieben haben.

Fig. 84.




Wenn man so z. B. die Luft bis zu einem Drucke von $30^{mm}$ ausgepumpt hat und dann das Wasser in der Retorte erhitzt, so steigt das Thermometer erst ganz regelmässig, nach einiger Zeit aber bilden sich im Wasser Blasen, dieselben werden immer grösser und schliesslich, wenn das Thermometer $29^{0}$ anzeigt, kommt das Wasser zum lebhaften Sieden. So lange das Sieden fortdauert, bleibt das Thermometer immer auf demselben Stand, vorausgesetzt, dass der Barometerstand sich nicht ändert; daraus folgt, dass der Siedepunkt unter diesem Drucke ebenso constant ist, wie unter dem Drucke der Atmosphäre und dass jetzt ebenso zur Dampfbildung Wärme verbraucht wird.

Lässt man Luft ein, so dass der Druck derselben wächst, so steigt die Siedetemperatur, bei jedem Drucke finden wir aber eine festbestimmte Siedetemperatur. Gleiches gilt für alle übrigen Flüssigkeiten, füllt man z. B. anstatt des Wassers in die Retorte *R* Fig. 84 absoluten Alkohol, so findet man, dass derselbe bei dem gleichen Drucke von $30^{mm}$ bei einer Temperatur $11^{0}$ siedet,

und dass ebenso die Temperatur constant dieselbe bleibt, so lange der Druck im Innern des Apparates sich nicht ändert.

Ein anderer einfacher Versuch, welcher in dem soeben gezeigten seine Erklärung findet und andererseits die Veränderlichkeit der Siedetemperatur mit dem äussern Drucke beweist, ist folgender. Man fülle einen Glaskolben zur Hälfte mit Wasser und bringe dasselbe unter dem gewöhnlichen Luftdrucke zum heftigen Sieden; man verschliesse ihn dann nach einiger Zeit, während das Wasser noch am Sieden ist, luftdicht, am besten mit einem Kautschukpfropfen. Nimmt man ihn dann vom Feuer fort, so hört das Sieden auf. Wenn man dann aber, selbst wenn der Ballon sich schon bedeutend abgekühlt hat, ihn umkehrt und auf den dann nach oben gerichteten Boden Stückchen Eis legt, so tritt sofort wieder lebhaftes Sieden des Wassers ein. Während des Kochens nämlich hat der lebhaft entwickelte Dampf bei seinem Ausströmen aus der Oeffnung des Ballons zugleich die Luft mit fortgerissen. Nach dem Verschlusse desselben war daher in dem Ballon nur mehr Wasser und darüber Dampf, welcher ebenso wie die Luft auf das Wasser drückt. Wenn man dann Eis auf den nach oben gerichteten Boden des Ballons bringt, so wird ein Theil des Wasserdampfes verdichtet und dadurch der Druck im Innern des Apparates so vermindert, dass die Temperatur der Flüssigkeit die Siedetemperatur unter dem dann vorhandenen Drucke übersteigt. Deshalb tritt sofort das Sieden ein.

Von der Erhöhung der Siedetemperatur durch äussern Druck macht man in dem Papinianischen Topfe Anwendung, um Wasser bis zu höhern Temperaturen als der Siedetemperatur unter gewöhnlichem Drucke zu erwärmen und so Extracte herzustellen, welche man mit dem nur 100⁰ heissen Wasser nicht erhalten kann. Der Papinianische Topf (Fig. 85) besteht aus einem dickwandigen eisernen Cylinder $T$, auf welchen ein Deckel $D$ luftdicht und fest aufgeschraubt werden kann. Der Deckel hat nur eine kleine Oeffnung $o$, welche durch einen an dem Hebel $l$ befestigten in die Oeffnung eingeschliffenen Konus geschlossen werden kann. Das an dem Hebel $l$ angehängte Gewicht $p$ drückt diesen Konus mit einer gewissen von der Länge des Hebels abhängigen Kraft in die Oeffnung $o$ des Deckels hinein und verschliesst dieselbe. Wird nun das in dem Topfe enthaltene Wasser erwärmt, so füllen die sich bildenden Dämpfe den Raum über dem Wasser aus, und sammeln sich so lange an, bis sie ebenso stark auf die Wände drücken, als der Kegel in die Oeffnung $o$ gedrückt wird, so lange steigt die Temperatur des Wassers und dann siedet es bei der diesem Drucke entsprechenden Temperatur. Weder der

Fig. 85.



Druck, unter welchem das Wasser siedet, noch auch die Temperatur desselben können höher steigen. Denn wenn sich im Innern des Apparates mehr Dämpfe ansammeln und somit der Druck derselben auf ihre Umgebungen grösser wird, so wird sofort das Ventil von der Oeffnung *o* gehoben und der Ueberschuss des Dampfes entweicht. Somit siedet das Wasser immer unter dem von dem Ventil ausgeübten Drucke und die Temperatur des Wassers ist die diesem Drucke entsprechende Siedetemperatur.

## §. 65.

**Verdampfen ohne Sieden. Eigenschaften der Dämpfe.** Der Uebergang der Flüssigkeiten in den dritten Aggregatzustand findet nicht allein beim Sieden derselben, sondern schon weit unterhalb der Siedetemperatur statt, indem die Flüssigkeit zwar nicht aus dem Innern wie beim Sieden Dampfblasen aussendet, aber an der Oberfläche verdampft. Den einfachsten Beweis dafür liefert uns das allmähliche Verschwinden einer Flüssigkeit aus einem Gefäss, wenn sie offen an freier Luft steht; es kann das nur darin seinen Grund haben, dass die Flüssigkeit allmählich in Dampfform entweicht. Weiter überzeugen wir uns bei riechenden Flüssigkeiten durch den Geruch davon, dass aus ihnen Dämpfe aufsteigen.

Die Verdampfung unterhalb der Siedetemperatur geht bei weitem langsamer vor sich als diejenige beim Sieden, und um so langsamer, je weiter die Temperatur von derjenigen des Siedens entfernt ist.

Es zeigt sich somit ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Uebergange der Körper aus dem ersten in den zweiten und jenem aus dem zweiten in den dritten Aggregatzustand; ersterer geht plötzlich vor sich, nur dann, wenn der Körper bis zur Schmelztemperatur erwärmt ist, letzterer dagegen findet bei jeder Temperatur statt, die Flüssigkeiten haben immerfort das Bestreben, die Dampfform anzunehmen, nur in um so höherm Maasse, je höher ihre Temperatur ist, bis schliesslich, wenn die Temperatur diejenige des Siedens geworden ist, die Dämpfe aus der ganzen Masse der Flüssigkeit in Blasen aufsteigen. Die Temperatur aber, bei welcher das stattfindet, hängt wesentlich ab von dem äussern Drucke, unter welchem die Flüssigkeit steht. Wir erkennen somit, dass die Flüssigkeiten unter allen Umständen das Bestreben haben, sich in Dampf zu verwandeln, dass aber diesem Bestreben der äussere auf der Flüssigkeit lastende Druck ein Hinderniss bietet, und weiter, dass dieses Hinderniss durch eine Steigerung der Temperatur überwunden werden kann. Wir haben daher zu untersuchen, welchen Einfluss die Temperaturerhöhung in dieser Beziehung auf die Flüssigkeit hat, so dass diese Steigerung der Temperatur eben das bei einem gegebenen Drucke leistet, was bei niedriger Temperatur Verminderung des Druckes bewirkt. Wir werden dazu gelangen durch eine Untersuchung der Eigenschaften der Dämpfe.

Zu dem Ende wird es zunächst erforderlich sein, die Dämpfe in einem Raum zu erzeugen, in welchem ausser ihnen nichts enthalten ist; wir wählen

zu den leeren Raum des Barometers, da dieser der einzige ist, welchen wir solut luftleer herstellen können.

Stellen wir nun mehrere gut ausgekochte Barometer in einem und dem- ben Quecksilbergefässe, also mehrere Gefässbarometer mit gemeinschaft- hem Gefässe, neben einander auf, so stehen dieselben gleich hoch. Bringen r dann in eines dieser Barometer Wasser, in ein zweites Weingeist, in ein ittes Schwefeläther, so sinken die Quecksilbersäulen in den Barometern, lche die Flüssigkeiten enthalten, sofort herab, und ar am meisten in demjenigen, welches Aether enthält, i wenigsten in demjenigen, welches Wasser enthält. enn die Temperatur der Barometer und der umgeben- n Luft ungefähr 20° beträgt, so ist die Depression in m Wasserbarometer *ab* (Fig. 86) ungefähr gleich 17mm, demjenigen, welches den Alkohol enthält, gleich 45mm d in dem letzten, in welches der Aether gebracht ist, l = 435mm.

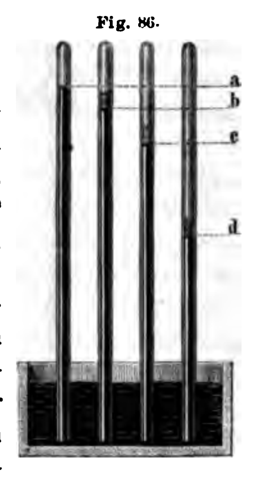


Fig. 86.

Diese Depressionen beweisen, dass durch das Ein- ingen der Flüssigkeiten in die Barometer im Innern rselben eine Kraft entstanden ist, welche das Queck- ber herabdrückt, und zwar in dem Wasserbarometer stark als eine Quecksilbersäule von 17mm, in dem eingeistbarometer wie eine Säule von 45mm Queck- ber und in dem Aetherbarometer wie eine ebensolche von 435mm. Da nun s Gewicht der eingebrachten geringen Quantitäten Flüssigkeit einen solchen ruck auf die Quecksilbersäulen der Barometer nicht ausüben kann, so folgt, ss der bei dieser Temperatur aus den Flüssigkeiten entwickelte Dampf es ist, lcher die Depression des Quecksilbers veranlasst hat.

Der in dem leeren Raum des Barometers entwickelte Dampf verhält sich mit gerade wie ein in denselben gebrachtes Gas. Gerade wie dieses durch ine Expansivkraft das Quecksilber herabgedrückt haben würde, so drückt ch der Dampf es herab, der Dampf hat also ebenso das Bestreben sich aus- dehnen, ebenso wenig ein selbständiges Volumen, als die Gase.

Es fragt sich nun, ob die Eigenschaften der Dämpfe mit denen der Gase entisch sind oder nicht. Zur Beantwortung dieser Frage haben wir zwei lle zu unterscheiden, und zwar erstens den Fall, wo das Barometer nur impfe ohne Flüssigkeit enthält, und zweitens den Fall, wo das Barometer sser den Dämpfen eine Quantität nicht verdampfter Flüssigkeit enthält.

Um den ersten Fall zu untersuchen, wenden wir den bereits im ersten heile zur Untersuchung der Gase, welche unter einem kleineren Drucke als m der Atmosphäre stehen, benutzten Apparat (Fig. 87) an, an welchem wir r dem zur Aufnahme der Dämpfe dienenden Barometer *R* eine etwas andere orm geben; es wird oben umgebogen und mit einem Hahne *h* versehen. Um n dieses mit Dämpfen zu füllen, ohne dass Flüssigkeit in die Röhre eindringt,

befestigen wir an dem umgebogenen Ende der Röhre *R* den kleinen Kolben *K*, welcher zum Theil mit Aether gefüllt ist. Während dann der Hahn *h* geöffnet wird und das untere offene Ende der Röhre *R* in das Quecksilber des Gefässes taucht, wird der Aether zum Sieden erhitzt, und das Sieden eine ziemliche Zeit unterhalten. Durch die rasch aus dem untern Ende des Rohres entweichenden Aetherdämpfe wird dann alle Luft aus dem Kolben *K* sowohl als aus der Röhre *R* fortgenommen. Man lässt dann Röhre und Kolben sich abkühlen und umgibt schliesslich den Kolben *K* mit gestossenem Eis. Die Elasticität der Dämpfe nimmt dann sehr rasch ab, das Quecksilber steigt in der Röhre *R* auf, und nach einiger Zeit steht dasselbe in der Röhre *R* um $183^{mm}$ tiefer als in dem Barometer *B*. Man verschliesst dann den Hahn *h*, und hat so in der Röhre *R* über dem Quecksilber eine Quantität Aetherdämpfe abgesperrt, deren Druck dann bei der Temperatur der umgebenden Luft ungefähr $183^{mm}$ beträgt.

Fig. 87.




Wenn man dann mit diesen Dämpfen zunächst ganz dieselben Versuche anstellt, durch welche wir im ersten Theile das Mariotte'sche Gesetz für Gase unter einem Drucke, welcher kleiner ist als derjenige der Atmosphäre, nachwiesen, so findet man, dass dieses Gesetz auch für diese Dämpfe gültig ist. Setzen wir voraus, die Temperatur der umgebenden Luft sei gleich 20°, so wird z. B. beim Herabdrücken der Röhre *R* in das tiefe Quecksilbergefäss, so dass das Volumen der Dämpfe in der Röhre nur mehr die Hälfte des frühern

beträgt, eine Depression des Quecksilbers beobachtet werden, und zwar wird man dann mit sehr grosser Annäherung die Spannung der Dämpfe gleich $370^{mm}$ finden. Zieht man im Gegentheil die Röhre $R$ weiter aus dem Quecksilber hervor, so wird man finden, dass der Druck der Dämpfe in demselben Verhältnisse abnimmt, als das Volumen der Dämpfe zunimmt. Bezeichnen wir demnach in zwei Fällen das Volumen der Dämpfe mit $v$ und $v'$, und die entsprechenden Spannungen mit $h$ und $h'$, so wird immer annähernd

$$v \cdot h = v' \cdot h'.$$

Es lässt sich mit demselben Apparate nun auch zeigen, dass für diese Dämpfe auch das Gay-Lussac'sche Gesetz gültig ist, dass die Ausdehnung der Dämpfe der Temperatur proportional ist, dass bei gleichem Drucke annähernd

$$v : v' = 1 + \alpha t : 1 + \alpha t'$$

und dass der Ausdehnungscoefficient $\alpha$ wirklich gleich demjenigen der Gase ist. Zu dem Ende umgeben wir die Röhre $R$ mit einem weiten mit Wasser von bestimmten Temperaturen gefüllten Cylinder und beobachten die Drucke, welche die Dämpfe zeigen, wenn wir ihr Volumen immer constant erhalten; wir wenden also die Methode von Magnus zur Bestimmung der Ausdehnungscoefficienten der Gase an. Es folgt somit, dass die zugehörigen Volumina, Drucke und Temperaturen der Dämpfe unter diesen Umständen sich gerade so verhalten wie bei den Gasen, dass immer

$$\frac{v \cdot h}{1 + \alpha t} = \frac{v' \cdot h'}{1 + \alpha t'}.$$

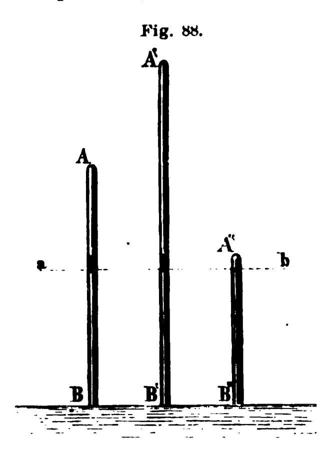
Das Mariotte'sche Gesetz gilt für die Dämpfe, wie für die Gase, jedoch nur annähernd, und die Abweichungen werden um so grösser, je stärker der Druck ist, unter welchem die Dämpfe stehen, oder je stärker ihre Spannung ist. Bei einem gewissen, von der Temperatur abhängigen Drucke hört aber das Gesetz auf, auch nur annähernd gültig zu sein, es ändert sich der Druck der Dämpfe mit ihrem Volumen nicht mehr. Das ist in dem von uns angenommenen Beispiele der Fall, wenn wir die Röhre $R$ so tief in das Quecksilber hinabgedrückt haben, dass die Spannung des Dampfes $430^{mm}$ geworden ist, bei weiterer Volumenverkleinerung bleibt der Druck der Dämpfe dann immer derselbe und ein Theil des Dampfes geht in den flüssigen Zustand über. Es tritt dann also der zweite der erwähnten Fälle ein, dass der Dampf mit einem Ueberschusse nicht verdampfter Flüssigkeit in Berührung ist.

Um das Verhalten der Dämpfe in dem Falle näher zu untersuchen, bringen wir einfach in ein Barometer eine Quantität Aether, oder auch wir öffnen an unserm Apparate (Fig. 87) den Hahn $h$. Auch dann sind die in der Röhre $R$ über dem Quecksilber enthaltenen Dämpfe immer mit der nicht verdampften, in dem Kolben $K$ enthaltenen Flüssigkeit in Berührung.

Ziehen wir dann das mit Dampf gefüllte Barometer $AB$ Fig. 88 weiter aus dem Quecksilber des Gefässes heraus, $A'B'$, so finden wir, dass das Niveau des Quecksilbers in dem Barometer unverändert dasselbe, $ab$, bleibt, wie gross auch der Raum der Röhre oberhalb des Quecksilbers wird, vorausgesetzt nur,

dass in demselben immer noch eine Quantität nicht verdampfter Flüssigkeit geblieben ist; es bleibt immer, wenn das Barometer Aether enthält und die Temperatur, wie wir vorhin annahmen, 20⁰ C. beträgt, die Höhe der Quecksilbersäule *Ba* gleich 330$^{mm}$. Es folgt daraus, dass, so lange in dem Barometer sich noch Flüssigkeit befindet, bei jeder Volumenvergrösserung aus derselben sich wieder neuer Dampf bildet, so dass jedes dargebotene Volumen sofort mit Dampf von der Spannung 430$^{mm}$ erfüllt ist.

Fig. 88.



Das Umgekehrte tritt ein, wenn wir das Barometer in die Lage $A''B''$ bringen; durch die Verkleinerung des Dampfraumes wird die Elasticität des Dampfes jetzt nicht mehr vermehrt, die Höhe der Quecksilbersäule bleibt immer dieselbe $B''b = Ba$; es wird in demselben Verhältnisse, als der Dampfraum kleiner wird, auch mehr Dampf condensirt, und wenn das Barometer so tief hinabgedrückt ist, dass die Flüssigkeit bis an das verschlossene Ende des Barometers reicht, so ist aller Dampf verschwunden. War der Aether vorher vorsichtig luftfrei gekocht, so ist in dem Barometer keine Spur einer Dampf- oder Luftblase mehr zu entdecken. Es folgt aus diesem Versuche, dass wenn in einem Raume zugleich Dampf und Flüssigkeit vorhanden sind, bei einer und derselben Temperatur, eine weitere Compression des Dampfes nicht mehr möglich ist, dass durch jede Vermehrung des Druckes ein Theil des Dampfes flüssig wird, während der übrigbleibende immer dieselbe Spannung behält. Diese Spannung ist somit die grösste, welche der Dampf bei dieser Temperatur erhalten kann, man bezeichnet sie daher als das Maximum der Spannkraft und nennt den mit solchem Dampf erfüllten Raum mit Dampf gesättigt. Unter Spannkraft des Dampfes einer Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur versteht man gewöhnlich dieses Maximum der Spannkraft.

Der Einfluss der Temperatur auf den gesättigten Dampf ist auch ein ganz anderer als auf den nicht gesättigten. Bei einer Erhöhung der Temperatur wird nicht nur die Spannung des schon gebildeten Dampfes vermehrt, sondern es bildet sich auch eine neue Quantität Dampf von stärkerer Spannung, so dass die Spannung sehr viel rascher wächst als nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze. Bei jeder Temperatur hat der Dampf einer Flüssigkeit ein ganz bestimmtes Maximum der Spannkraft, und dieses Maximum wächst sehr rasch und für jede Flüssigkeit nach einem besondern Gesetze.

Während demnach bei den Gasen und den nicht gesättigten Dämpfen die Spannung oder Elasticität der Gase und Dämpfe von dem Raum, welchen dieselben ausfüllen und der Temperatur abhängen, ist die Spannung der gesättigten Dämpfe nur abhängig von der Temperatur des Raumes, in welchem sie sich befinden.

Hat der Raum, welcher mit Dämpfen angefüllt ist, die noch mit Flüssigkeit in Berührung sind, an verschiedenen Stellen eine verschiedene Temperatur, so zeigt sich noch ein weiterer Unterschied in dem Verhalten der Gase und der gesättigten Dämpfe, die Spannkraft des Dampfes in diesem Raume ist nämlich jene, welche der Dampf im Maximum der Spannkraft haben würde, wenn der ganze Raum nur diejenige Temperatur hätte, welche er an seiner kältesten Stelle hat.

Mit Hülfe des Apparates (Fig. 87) lässt sich dieses leicht nachweisen; wir richten denselben ganz in derselben Weise her, wie es vorhin angegeben ist, schliessen aber den Hahn *h* nicht. Wir lassen dann mit einer gekrümmten Pipette noch etwas Aether in die Röhre *R* aufsteigen und umgeben dann den ganzen Dampfraum mit schmelzendem Eis. Der Dampf zeigt dann eine Spannkraft von $183^{mm}$. Ganz dieselbe Spannkraft zeigt er aber auch, wenn nur der Kolben *K* von Eis umgeben ist, welches auch dann die Temperatur der Röhre *R* sein mag, obwohl dort über dem Quecksilber flüssiger Aether ist.

Der Grund dieser Erscheinung ist eben der, dass bei der Temperatur $0^0$ der Aetherdampf durchaus keine höhere Spannkraft haben kann als das Maximum von $183^{mm}$. In der Röhre *R* bildet sich zunächst Dampf mit der Spannung, welche der dort vorhandenen Temperatur entspricht. Dieser Dampf verbreitet sich bis zum Kolben *K* und wird dort zum Theil condensirt, bis der Druck dort und somit im ganzen Raume nur mehr $183^{mm}$ ist. In der Röhre *R* bildet sich dann neuer Dampf, jedoch auch dieser wird zum Theil in *K* condensirt, und so wiederholt sich der Process, bis aller Aether aus der Röhre *R* in den Kolben *K* hinüber destillirt ist, und die Spannkraft des Dampfes gleichmässig jene geworden ist, welche dem Dampfe im Maximum der Spannkraft bei der Temperatur $0^0$ zukommt.

## §. 66.

**Erklärung des Siedens.** Mit Hülfe der im vorigen §. mitgetheilten Erfahrungen über das Verhalten der Dämpfe werden die Erscheinungen des Siedens leicht verständlich. Die Thatsache, dass auch bei gewöhnlicher Temperatur von der Oberfläche der Flüssigkeiten Dämpfe aufsteigen, so lange über derselben nicht Dämpfe im Maximum der Spannkraft für die in Rede stehende Temperatur lagern, beweist uns, dass die Wärme immer das Bestreben hat, die Flüssigkeit in Dampf zu verwandeln. Diesem Bestreben wirken bei einer gegebenen Temperatur die Cohäsion der Flüssigkeit und ein vorhandener äusserer Druck entgegen. Betrachten wir zunächst den letzteren, und denken wir uns eine Flüssigkeit unter dem Drucke der Atmosphäre. Erinnern wir uns an die im ersten Theil betrachtete Diffusion der Gase, welche uns zeigt, dass in gewisser Weise für ein Gas ein mit einem andern Gase erfüllter Raum sich als ein leerer Raum verhält, so erkennen wir, dass der Druck der Luft an der Oberfläche einer Flüssigkeit dort die Verdampfung nicht

hindern kann, da die Dämpfe, wie die Gase, in der Luft wie in einem leeren Raum sich verbreiten. Die Masse der Flüssigkeit aber ist von der oberflächlichen Schicht, wie von einem Stempel bedeckt, auf welchem der äussere Luftdruck ruht. Würde nun im Innern auch eine Dampfbildung stattfinden, so müsste durch diesen Druck der gebildete Dampf sofort wieder flüssig werden, so lange die Temperatur der Flüssigkeit nicht so hoch ist, dass das derselben entsprechende Maximum der Spannkraft gleich jenem von der oberflächlichen Schicht auf die Flüssigkeit ausgeübten Drucke ist. Es kann daher aus dem Innern der Flüssigkeit eine Dampfbildung und somit ein Sieden der Flüssigkeit nicht eintreten, so lange die Temperatur derselben so niedrig ist, dass das Maximum der Spannkraft kleiner ist als der äussere auf der Flüssigkeit lastende Druck. Sobald nun aber die Temperatur der Flüssigkeit so hoch ist, dass das Maximum der Spannung des Dampfes dem äussern Drucke gleich ist, kann der im Innern der Flüssigkeit gebildete Dampf durch den von der oberflächlichen Schicht ausgeübten Druck nicht mehr condensirt werden. Da wir nun ferner sahen, dass aus einer Flüssigkeit immer so lange Dampf aufsteigt, bis der auf der Flüssigkeit lastende Druck dem Maximum der Spannkraft gleich ist, so folgt, dass die geringste Wärmezufuhr zu der Flüssigkeit in der ganzen Masse derselben Dampfbildung veranlassen muss. Dieser Dampf wird dann nicht condensirt, sondern er steigt in Form von Blasen auf. Es folgt somit, dass die Siedetemperatur einer Flüssigkeit jene sein muss, bei welcher die Spannkraft des Dampfes dem äussern Drucke gleich ist; deshalb muss der Siedepunkt unter jedem Drucke ein ganz bestimmter unveränderlicher sein. Zugleich folgt aber, dass der Siedepunkt mit dem äussern Drucke veränderlich sein muss, dass derselbe mit wachsendem Drucke steigen, mit sinkendem Drucke tiefer liegen muss. Wir bemerken hier nochmals, dass wir als Siedepunkt oder Siedetemperatur jene bezeichnen, welche das von den Dämpfen umgebene Thermometer anzeigt, nicht die Temperatur der siedenden Flüssigkeit; letztere ist immer höher als diejenige des Dampfes, wie Marcet gezeigt hat, und muss es sein.

Es unterliegt nämlich keinem Zweifel, dass bei dem Uebergange der Flüssigkeit in die Dampfform auch die Cohäsion der Flüssigkeit überwunden werden muss, jene zwischen den Molekülen derselben thätige Kraft, welche die Flüssigkeit in der dem zweiten Aggregatzustande entsprechenden Lage hält. Im Momente der Dampfbildung, wo also diese Kraft überwunden werden muss, ist es deshalb nothwendig, dass die Spannung des Dampfes grösser ist als der äussere Druck allein, sie muss den äussern Druck und die Cohäsion der Flüssigkeit überwinden. Deshalb muss die Temperatur der Flüssigkeit, in welcher die Dampfbildung vor sich geht, immer etwas höher sein als jene, bei welcher das Maximum der Spannkraft dem äussern Drucke gleich ist. Die bei dieser höhern Temperatur gebildeten Dämpfe dehnen sich indess schon in der Flüssigkeit, da diese auf den fertigen Dampf nicht mehr einwirkt, und mehr noch im Augenblicke des Austrittes aus der Flüssigkeit aus und nehmen die

dem äussern Drucke gleiche Spannung und mit dieser zugleich die entsprechende Temperatur an. Die Abkühlung der Dämpfe ist eine Folge der mit ihrer Ausdehnung zu leistenden Arbeit.

Mit dieser Anschauung über den Vorgang des Siedens stehen auch alle die von Marcet beobachteten Thatsachen über die Veränderlichkeit der Siedetemperatur der Flüssigkeit je nach der Beschaffenheit der Gefässwände in Einklang[1]). Wenn eine Flüssigkeit in einem Gefässe kocht, von dessen Wänden sie stärker angezogen wird, als ihre Theile sich unter einander anziehen, so werden sich diese Theile leichter von einander, als von den Gefässwänden trennen. Deshalb muss die Flüssigkeit in solchen Gefässen diejenige Temperatur annehmen, bei welcher die Spannkraft der Dämpfe hinreicht, um den Druck und die Cohäsion der Flüssigkeit zu überwinden. Diese Temperatur ist überhaupt die höchste, welche die Flüssigkeit unter dem vorhandenen Drucke annehmen kann, und sie ist dieselbe, welche die Flüssigkeit in einem Gefässe annehmen würde, welches aus derselben Flüssigkeit bestände. Kocht dieselbe hingegen in einem Gefässe, von dessen Wänden sie mit geringerer Kraft zurückgehalten wird als von ihren gleichartigen Theilen, so wird auch nur eine geringere Kraft nöthig sein, um sie von diesen Wänden zu trennen, es wird daher rings an diesen Wänden die Dampfbildung und somit das Sieden schon bei einer niedrigern Temperatur beginnen. Daher ist die Temperatur der siedenden Flüssigkeit um so niedriger, je geringer die Adhäsion der Flüssigkeit an die Gefässwände ist. Zugleich sieht man, dass durch den Einfluss der Gefässwände die Temperatur der siedenden Flüssigkeit nur erniedrigt, nicht erhöht werden kann. Am nächsten wird sie der vorhin erwähnten höchsten Temperatur kommen, wenn die Flüssigkeit am meisten an der Wand adhärirt.

Wenn nun auch im allgemeinen das Wasser an Metallen und mehr noch am Glas adhärirt, so finden sich doch immer einige Stellen, welche vom Wasser nicht benetzt werden, an denen dasselbe somit nicht adhärirt. Deshalb kann in solchen Gefässen die Temperatur der siedenden Flüssigkeit auch nur wenig höher sein als diejenige des aus derselben entweichenden Dampfes, nur das Glas kann mit Hülfe von Säuren oder Alkalien so gereinigt werden; dass das Wasser überall adhärirt, und deshalb kann in so gereinigten Glasgefässen die Temperatur der siedenden Flüssigkeit jener am nächsten kommen, welche zur Ueberwindung des äussern Druckes und der Cohäsion nothwendig ist. Vielleicht ist die höchste der von Marcet beobachteten Temperaturen jener gleichzustellen. Es ist Magnus ebenfalls gelungen, in einer mit kaustischem Kali und Schwefelsäure gereinigten Platinschale die Temperatur der siedenden Flüssigkeit merklich zu erhöhen, aber nicht so stark als im Glase; der Grund ist wohl der, dass in einer solchen Schale immer Risse und Schramme sich

1) *Magnus,* Poggend. Ann. Bd. LXI. p. 248.

befinden, welche von dem Wasser nicht erfüllt werden, da sie mit der an der Oberfläche verdichteten Luft angefüllt sind.

Man könnte auf den ersten Blick glauben, dass die Verhältnisse bei den kochenden Salzlösungen dieselben wären, dass demnach auch dort zwar die Temperatur der siedenden Flüssigkeit höher, die Temperatur der Dämpfe aber doch die dem äussern Drucke entsprechende, also 100° sein müsse. Denn die Erhöhung der Temperatur, bei welcher die Lösung siedet, hat ihren Grund nur darin, dass zwischen den Wassertheilchen diejenigen des gelösten Salzes vertheilt sind, und die Adhäsion des Wassers am Salze die Bildung des Dampfes erschwert. Man hat deswegen auch früher die Rudberg'sche Beobachtung durch die Annahme zu erklären gesucht, dass zwar zur Bildung des Dampfes die Temperatur höher sein müsse, da seine Spannkraft nicht nur dieselben Widerstände, wie beim Wasser, sondern auch die Anziehung des Salzes zum Wasser zu überwinden hätte, dass dann aber der gebildete Dampf sich ausdehne und mit der dem äussern Drucke entsprechenden Spannung auch die entsprechende Temperatur annehme. Indess sind die Verhältnisse hier doch andere, und wir werden bei Betrachtung der Spannkraft des aus Salzlösungen gebildeten Dampfes den Nachweis liefern, dass dieser Dampf im Maximum seiner Spannkraft erst bei höherer Temperatur diejenige Spannung erhält, welche der aus reinem Wasser entwickelte Dampf schon bei niedrigerer Temperatur besitzt.

Es ergibt sich somit, dass die Erscheinung des Siedens und die Abhängigkeit des Siedepunktes vom äussern Drucke sich vollständig aus der Thatsache erklären, dass der Dampf bei einer bestimmten Temperatur nur eine gewisse Spannung besitzen und diese nicht überschreiten kann. Damit drängt sich dann die Frage auf, worin denn diese Thatsache begründet ist; dieselbe folgt unmittelbar aus der Anschauung, welche Clausius von der Verdampfung gebildet hat [1]).

Wie wir im §. 37 mittheilten, besitzen nach der Annahme von Clausius in den Flüssigkeiten die Moleküle eine ziemlich complicirte Bewegung, die fortschreitend schwingend und drehend sein kann, aber im allgemeinen so begrenzt ist, dass jedes Molekül in der Anziehungssphäre seiner Nachbarmoleküle bleibt. Es kann nun aber, besonders an der Oberfläche, wo die Moleküle nicht von allen Seiten von gleichen Molekülen umgeben sind, der Fall eintreten, dass durch ein Zusammentreffen der verschiedenen Bewegungen ein Molekül mit solcher Heftigkeit von seinen benachbarten Molekülen fortgeschleudert wird, dass es, bevor es durch die zurückziehende Kraft derselben diese Geschwindigkeit ganz verloren hat, schon aus ihrer Wirkungssphäre heraus ist, und dann in dem über der Flüssigkeit befindlichen Raum weiterfliegt.

1) *Clausius,* Poggend. Ann. Bd. C. Abhandlungen etc. Abhdlg. XIV.

Ist der Raum begrenzt und anfänglich leer, so wird er sich mit den fortgeschleuderten Molekülen allmählich mehr und mehr füllen. Diese Moleküle verhalten sich nun in dem Raume ganz wie Gas, und stossen daher in ihrer Bewegung gegen die Wände. Eine dieser Wände wird aber von der Flüssigkeit selbst gebildet, und diese wird, wenn ein Molekül gegen sie fliegt, dasselbe im allgemeinen nicht wieder zurücktreiben, sondern durch die Anziehung, welche die übrigen Moleküle bei der Annäherung sogleich wieder ausüben, festhalten und in sich aufnehmen. Der Gleichgewichtszustand wird also eintreten, wenn so viele Moleküle in dem obern Raum verbreitet sind, dass durchschnittlich in der Zeiteinheit ebenso viele Moleküle gegen die Flüssigkeit stossen und von ihr festgehalten werden, als andere Moleküle von ihr ausgesandt werden. Der eintretende Gleichgewichtszustand ist also nicht ein Ruhezustand, in welchem die Verdampfung aufgehört hat, sondern ein Zustand, in welchem fortwährend Verdampfung und Niederschlag stattfinden, die beide gleich stark sind und sich daher compensiren.

Die Dichtigkeit des Dampfes, welche zu dieser Compensation nöthig ist, hängt davon ab, wie viel Moleküle von der Flüssigkeitsoberfläche in der Zeiteinheit ausgesandt werden, und diese Zahl ist offenbar von der Lebhaftigkeit der Bewegung innerhalb der Flüssigkeit, d. h. von ihrer Temperatur abhängig. Da nun von dieser Dichtigkeit die Anzahl der Stösse abhängig ist, somit der Druck, welche der Dampf, wie jedes Gas auf die Wände ausübt, so muss das Maximum der Spannung des Dampfes von einer bestimmten Flüssigkeit von der Temperatur und nur von dieser abhängen.

Aus dieser Anschauung erklärt sich auch, warum ein über der Flüssigkeit befindliches Gas die Verdampfung nicht hindert, da durch die Stösse der einzelnen Gasmoleküle die Abgabe der Moleküle der Flüssigkeit nicht gehindert wird.

## §. 67.

**Messung der Spannkraft der Dämpfe.** Die Spannkraft der Dämpfe, wenn sie mit Flüssigkeit in Berührung sind, und besonders diejenige der Wasserdämpfe ist mehrfach und von den verschiedensten Physikern untersucht worden.

Es gibt nach §. 65 und 66 zwei Methoden, um die Spannkraft der Dämpfe bei den verschiedensten Temperaturen zu bestimmen. Entweder man erzeugt in einem abgeschlossenen Raum Dämpfe, und beobachtet den Druck, welchen diese Dämpfe bei einer bestimmten Temperatur ausüben, oder man lässt die Flüssigkeit unter einem bestimmten Drucke sieden, und beobachtet die Temperatur der siedenden Dämpfe. Da nach dem Vorigen die so bestimmte Siedetemperatur jene ist, bei welcher die Spannung der Dämpfe dem äussern auf der Flüssigkeit lastenden Drucke gleich ist, so gibt der äussere Druck, unter welchem die Flüssigkeit siedet, uns die Spannung der Dämpfe für die Siedetemperatur.

Die erste der beiden Methoden wurde von sämmtlichen ältern Beobachtern angewandt, so von Ziegler[1]), welcher in einen Papinianischen Topf ein mit Quecksilber gefülltes Gefäss stellte, und in dieses eine an beiden Enden offene Glasröhre tauchte, welche luftdicht durch den Deckel des Topfes geführt war. Das Wasser wurde dann in dem Topfe zum Sieden gebracht, und durch den Druck der Dämpfe das Quecksilber in der Röhre emporgetrieben. Die Höhe der gehobenen Quecksilbersäule, vermehrt um den Druck der Atmosphäre, gab dann den Druck der Dämpfe und ein gleichzeitig beobachtetes Thermometer, dessen Gefäss in die siedende Flüssigkeit tauchte, die Temperatur derselben an.

Ebenso verfuhr Watt[2]), und in ganz ähnlicher Weise Betancourt[3]), um die Spannkraft der Dämpfe des Wassers in Temperaturen über der Siedehitze zu bestimmen. Um die Spannkraft der Dämpfe in niedrigeren Temperaturen zu untersuchen, wandte Watt ein Barometer an, in welches über dem Quecksilber eine kleine Quantität Wasser eingebracht war, und dessen Dampfraum sich in einem Wasserbade befand, mit welchem er erwärmt wurde. Die von Watt für diese Temperaturen erhaltenen Zahlen sind jedoch unsicher, da nicht der ganze Dampfraum sich in dem Wasserbade befunden zu haben scheint, und somit die beobachteten Spannungen nicht den im Wasserbade beobachteten Temperaturen entsprechen. Gleiches gilt von den Messungen, welche Southern[4]) zu demselben Zwecke anstellte.

Fig. 89.

Der Erste, welcher diesen Umstand berücksichtigte, war G. G. Schmidt[5]), dessen Methode jedenfalls vollkommen einwurfsfrei war. Dieselbe ist im wesentlichen folgende: Auf das Quecksilber des offenenen ziemlich weiten Schenkels $G$ eines Heberbarometers $B$ (Fig. 89), wurde ein wenig Wasser gebracht und dasselbe in lebhaftes Sieden versetzt; durch den Strom der entweichenden Dämpfe wurde dann zugleich alle Luft aus dem Schenkel $G$ fortgenommen. War das geschehen, so wurde auch dieser Schenkel luftdicht geschlossen, indem das Thermometer $T$ mit einem luftdicht schliessenden Kork in denselben eingesetzt wurde. Auf diese Weise wurde bewirkt, dass auf das Quecksilber des Barometers nur die in dem Gefässe $G$ abgesperrten Dämpfe drückten, die Höhe der in dem geschlossenen Schenkel gehobenen Quecksilbersäule maass daher direkt den Druck der Dämpfe. Zur Untersuchung desselben wurde dann das Gefäss $G$ in ein Wasserbad getaucht und zugleich die Temperatur der Dämpfe

1) *Ziegler*, Specimen physico-chemicum de digestore Papini. Basel 1759.
2) *Watt*, Robison System of mechanical Philosophy. Edit. von Brewster. Vol. II. p. 29. 1814.
3) *Betancourt*, Mémoire sur la force expansive de la vapeur. Paris 1792.
4) *Southern* in Robison System of mech. Phil. II. p. 170.
5) *G. G. Schmidt*, Gren's Neues Journal der Physik. Bd. IV.

.ometer $T$ und die Höhe der im langen Schenkel über das Niveau
ksilbers im Schenkel $G$ gehobenen Quecksilbersäule bestimmt.
Messungen indess haben keine zuverlässigen Resultate geliefert,
daraus hervorgeht, dass er die Spannkraft des Wasserdampfes bei
findet.

n[1]) wandte ein anderes Mittel an, um den von Watt und Southern
n Fehler zu vermeiden. Er wandte zwar wieder dieselbe Methode
ıg an, indem er einfach über das Quecksilber eines gewöhnlichen
s eine kleine Quantität der zu untersuchenden Flüssigkeit einbrachte;
indess dieses Barometer seiner ganzen Länge nach mit einem weitern
er, dessen Boden aus einem durchbohrten wasserdicht schliessenden
.nd, durch welchen ebenfalls wasserdicht das Barometer hindurch-
war. Dieser Cylinder wurde dann mit Wasser gefüllt und die Tem-
r Dämpfe derjenigen des Wassers, welche mit einem hineingesenkten
ter bestimmt wurde, gleich gesetzt. Indessen auch dieses Mittel ist
ichend, weil es unmöglich ist, einer Wassersäule von der Höhe des
s überall die gleiche Temperatur zu geben. Da man nun nicht sicher
dass das Thermometer gerade die niedrigste Temperatur angibt,
dass auch die beobachtete Spannkraft nicht das der beobachteten
r entsprechende Maximum ist. In der That sind
n's Angaben den neuern Versuchen nicht ent-

lie Spannkraft des Dampfes in höhern Tempera-
bestimmen, wandte Dalton die zweite der mög-
hoden an, er untersuchte die Siedetemperaturen
gkeiten, wenn sie unter der Glocke der Luft-
r sonst bestimmtem äussern Drucke siedeten. Da
.er der Glocke der Luftpumpe die Temperatur
gkeit, sowie die Spannung der Dämpfe beständig
so kann diese Methode, so angewandt, nur an-
ıhtige Resultate geben.

er ein anderes Mittel, um den ganzen Dampfraum
nd derselben genau zu bestimmenden Temperatur
ı, sowie auch nach derselben Methode die Spann-
ıiedern wie in höhern Temperaturen zu bestim-
dte Ure[2]) an. Er stellte ein Heberbarometer
n offener Schenkel länger war als der geschlos-
90). Ueber das Quecksilber des geschlossenen
wurde die zu untersuchende Flüssigkeit ein-
Auf das geschlossene Ende wurde dann mit einem durchbohrten

Fig. 90.



[1]) on, Gilbert's Ann. Bd. XV. p. 1.
[2]) Philosophical Transactions for the year 1818.

Kork eine Flasche $F$ mit abgesprengtem Boden geschoben, und diese dann mit Wasser gefüllt, welches erwärmt wurde. Das Thermometer $T$ gab die Temperatur des Wassers und der Dämpfe. Das Quecksilber in dem geschlossenen Schenkel wurde immer auf dem Niveau $a$ gehalten, indem stets in den offenen Schenkel $B$ Quecksilber nachgefüllt wurde, so dass der mit Dämpfen gefüllte Raum immer unverändert dieselbe Grösse besass. Wie man sieht, ist es hier leicht, bei der geringen Höhe der zu erwärmenden Flüssigkeit eine gleichmässige Temperatur zu erhalten, und somit, da überdies noch das lange Gefäss des Thermometers sich unmittelbar an dem nicht viel längern Dampfraum befand, die Temperatur der Dämpfe genauer zu beobachten. Die Spannkraft der Dämpfe ist bei dieser Methode gleich der Differenz zwischen dem Unterschiede der Quecksilberhöhen im offenen und geschlossenen Schenkel und dem Barometerstande, denn wie man sieht, ist dieser Apparat ein Barometer, dessen Quecksilbersäule durch die entwickelten Dämpfe herabgedrückt wird.

Von ältern Versuchen erwähnen wir nur noch die Beobachtungen von Kämtz[1]), welcher während mehrerer Jahre zwei Barometer neben einander aufstellte, deren eines über dem Quecksilber Wasser enthielt. Die Höhen derselben wurden verglichen, ihre Differenz gab die Spannkraft des Wasserdampfes bei der Temperatur der umgebenden Luft. Die Beobachtungen erstrecken sich über die Temperaturen — 19° bis 26°.

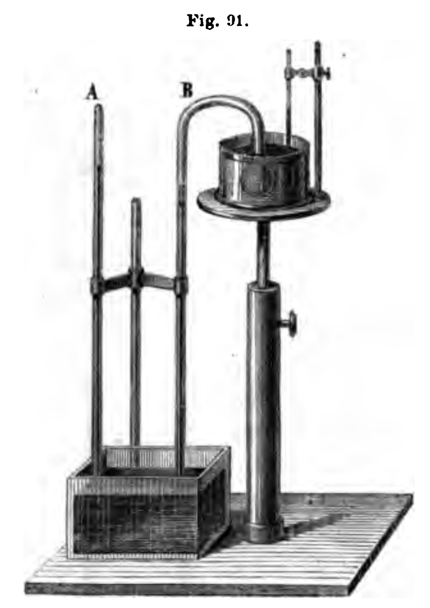


Fig. 91.

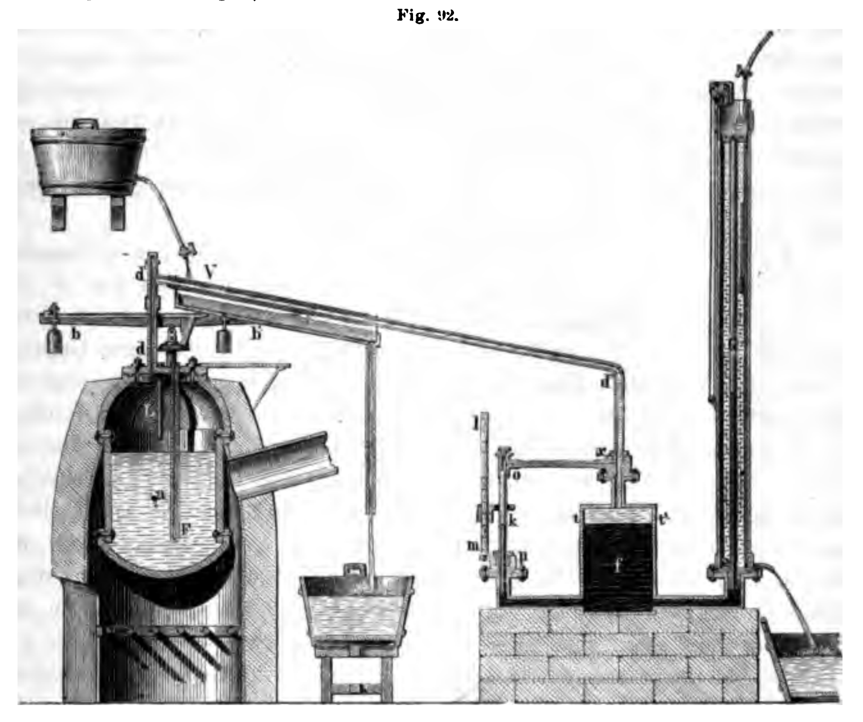
Gay-Lussac[2]) wandte zur Bestimmung der Spannkräfte in Temperaturen unter 0° den von uns vorhin abgeleiteten Satz an, nach welchem die Spannung der Dämpfe in einem ungleich erwärmten Raume gleich derjenigen ist, welche den Dämpfen an der Stelle der niedrigsten Temperatur zukommt. Er stellte zwei Barometer in ein und dasselbe Gefäss neben einander; das eine derselben $B$ (Fig. 91) war oben umgebogen und tauchte mit dem umgebogenen Ende in ein Gefäss, welches mit einer flüssigen Kältemischung versehen war. Wenn dann auch zunächst die zu untersuchende Flüssigkeit über das Quecksilber des Barometers $B$ gebracht wird, so ist doch, wie wir sahen, nach einiger Zeit dieselbe vollständig in die Kugel hinüberdestillirt, welche sich in der Kälte-

1) *Kämtz,* Lehrbuch der Meteorologie. Bd. I. p. 290.
2) *Gay-Lussac,* Biot Traité de physique cet. T. I.

mischung befindet, und die Spannkraft der Dämpfe ist ganz dieselbe, wie wenn der ganze Dampfraum von der Kältemischung umgeben gewesen wäre. Die Spannkraft der Dämpfe wird dann einfach durch den Höhenunterschied der beiden Barometer und die entsprechende Temperatur durch ein in die Kältemischung getauchtes Thermometer gegeben.

Die sämmtlichen bisher angeführten Methoden der Messung eignen sich nicht zu Beobachtungen, welche die Siedetemperaturen der Flüssigkeiten weit übersteigen; auch Ure hat nur bis zu ungefähr 140⁰ die Spannung der Dämpfe untersucht. Da nun für diese ausser den nur für technische Zwecke hinreichend genauen Beobachtungen von Arzberger[1]) und Christian[2]), welche die Belastung eines Ventils bestimmten, das der Dampf bei einer bestimmten Temperatur zu heben vermochte, keine Bestimmungen vorhanden waren, so unternahmen Arago und Dulong im Auftrage der Pariser Akademie die Untersuchung dieser Frage[3]).

Fig. 92.




Den von diesen Physikern angewandten Apparat zeigt Fig. 92; sie maassen direkt den Druck des Dampfes aus der Compression eines abgeschlossenen

1) *Arzberger*, Jahrbücher des Polytechn. Instituts zu Wien, herausgegeben von Prechtl. Bd. I. 1819.

2) *Christian*, Mécanique industrielle. T. II. p. 225.

3) *Dulong* und *Arago*, Mémoires de l'Académie. T. X. Ann. de chim. et de phys. T. XLIII. Poggend. Ann. Bd. XVIII.

Luftvolumens. Zur Erzeugung des Dampfes wurde ein grosser Dampfkessel *a* angewandt, welcher in einen Ofen eingemauert war. Der Deckel dieses Kessels hatte vier Durchbohrungen. Die eine derselben war durch ein Sicherheitsventil verschlossen, auf welchem Gewichte dem zu erreichenden Drucke entsprechend verschoben werden konnten. In zwei andern waren unten verschlossene Flintenläufe eingesetzt, deren einer *F* fast bis auf den Boden, der andere *L* bis in die Mitte des Kessels hinabreichte, so dass der letztere immer nur von dem Wasserdampfe umgeben war. Diese Röhren dienten zur Aufnahme der Thermometer, deren Gefässe so vor dem Drucke des Dampfes geschützt waren und somit keine Aenderung ihrer Capacität erleiden konnten. Das eine dieser Thermometer gab die Temperatur des Wassers, das andere diejenige des Dampfes an. Da die über den Deckel hervorragenden Theile der Thermometerröhren eine andere Temperatur gehabt hätten, als die unteren in dem Kessel befindlichen, eine Temperatur, welche sich überdies nicht genau bestimmen liess, so wurden die Thermometer unmittelbar über dem Kessel horizontal umgebogen, und mit Röhren umgeben, durch welche immerfort frisches Wasser floss, dessen Temperatur durch ein besonderes Thermometer bestimmt wurde. Man konnte auf diese Weise aus dem bekannten Ausdehnungscoefficienten des Glases und Quecksilbers berechnen, welche Temperatur die Thermometer angezeigt haben würden, wenn die Röhren ihrer ganzen Länge nach sich in dem Dampfkessel befunden hätten.

In die vierte der im Deckel des Dampfkessels befindlichen Oeffnungen wurde ein aus mehreren Flintenläufen zusammengesetztes Rohr *d d' d''* befestigt, welches erst senkrecht aufstieg, *d d'*, und dann mit sanfter Neigung seitwärts ging, *d' d''*, und zuletzt in dem Deckel des gusseisernen Gefässes *f* mündete. Vermittels dieses Rohres wurde der Druck des Dampfes auf das Manometer fortgepflanzt. Als solches diente die oben geschlossene Glasröhre *G*, dieselbe, welche diesen Physikern zur Prüfung des Mariotte'schen Gesetzes gedient hatte. Die Röhre communicirte unten mit dem Gefässe *f*, welches bis zur Höhe *t t'* mit Quecksilber gefüllt war. Um das Niveau des Quecksilbers im Gefässe beobachten zu können, communicirte in ganz gleicher Weise mit dem Gefässe *f* die Glasröhre *k*, welche zugleich oben durch die horizontale Röhre *Ox* mit dem Rohre *d d''* in Verbindung stand. Das Quecksilber in der Glasröhre stand somit ganz unter demselben Druck, wie das Quecksilber des Gefässes, die Oberfläche musste daher mit derjenigen des Gefässes in derselben Horizontalebene sich befinden. Der übrige Theil des Gefässes *f* sowie die Röhre *k* über dem Quecksilber, *Ox* und *d' d''* waren mit Wasser gefüllt, welches, um seine Dichtigkeit unverändert zu bewahren, durch einen stets über die Röhre *d' d''* fliessenden Wasserstrom auf constanter Temperatur erhalten wurde. Wie man sieht, pflanzte so das Wasser den Druck, welchen die Dämpfe bei *d'* auf dasselbe ausübten, zu dem Quecksilber des Gefässes *f* fort, und dadurch wurde das Quecksilber in die Röhre *G* hinaufgetrieben. Die Compression des in der Glasröhre enthaltenen Luftvolumens ergab dann den Druck

der Dämpfe, indem man zu dem zu dieser Compression nach dem Mariotte'schen Gesetze erforderlichen Drucke den Druck der in der Röhre *G* über das Niveau *t t* gehobenen Quecksilbersäule hinzufügte und den Druck der Wassersäule *d' t* davon abzog.

Bei den Versuchen wurde nun folgendermassen verfahren. Nachdem der Kessel so weit mit Wasser gefüllt war, dass der kürzere Flintenlauf durch dasselbe nicht erreicht wurde, brachte man das Wasser zum Sieden und liess es, um alle Luft aus dem Apparate zu vertreiben, ungefähr eine Viertelstunde sieden, während das Sicherheitsventil und die Röhre *d d'* offen war. Dann wurde das Sicherheitsventil belastet und die Röhre *d d'* durch eine Schraube verschlossen. Sofort stiegen die Thermometer und das Quecksilber in dem Manometer. War nun nahezu die Temperatur erreicht, bei welcher man beobachten wollte, so wurden alle Luftzüge des Ofens geschlossen und dadurch das Feuer geschwächt. Von da an stiegen die Thermometer und das Quecksilber im Manometer nur langsam, erreichten ein Maximum und fingen wieder an zu sinken. Zu gleicher Zeit notirte nun ein Beobachter den Stand des Manometers und ein anderer den der Thermometer, und das von beiden gleichzeitig beobachtete Maximum der Temperatur und des Druckes, welches hinlänglich lange zur sichern Beobachtung anhielt, wurde dann als zusammengehörig, der beobachtete Druck als die der beobachteten Temperatur entsprechende Spannkraft des Dampfes angenommen. Das von Arago und Dulong beobachtete Temperaturintervall reichte von 100° bis 224°, der Druck der Dämpfe bis zu 24 Atmosphären.

Einige Jahre später unternahm eine amerikanische Commission [1]) ebenfalls Versuche über die Spannkraft der Wasserdämpfe in hohen Temperaturen, nach einer der vorigen im Princip ganz gleichen Methode. Die Resultate dieser Untersuchung weichen aber von denen der französischen Akademiker nicht unmerklich ab, bei der Temperatur 180° um circa 0,65 Atmosphären oder 0,5 Meter Quecksilberdruck.

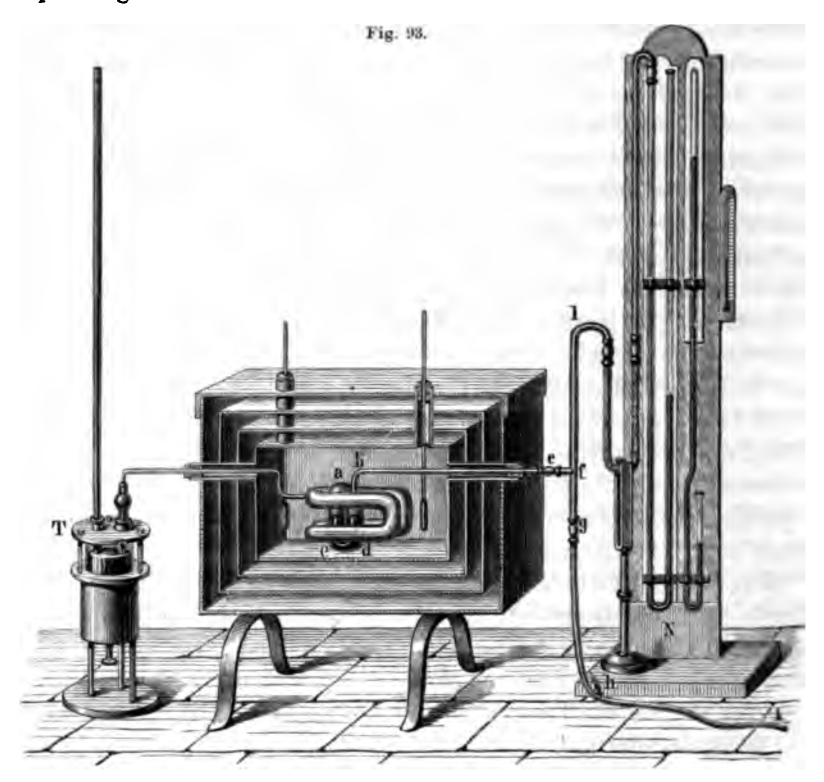
Gegen Beider Versuche lässt sich eine Einwendung machen, welche der Zuverlässigkeit ihrer Resultate bedeutenden Eintrag thut. Die französischen Akademiker sowohl als die amerikanischen Physiker beobachteten die Temperatur des Dampfes in dem Kessel, und liessen die Dämpfe den Druck ausüben in dem Rohre *d d'*. Es ist nun aber keinem Zweifel unterworfen, dass dort die Temperatur niedriger war als im Kessel, und deshalb muss auch, nach dem Satze, dass in einem ungleich erwärmten Raume die Spannkraft nicht höher sein kann, als sie der niedrigsten Temperatur in dem Raume zukommt, die beobachtete Spannung zu klein sein, d. h. einer niedrigern als der beobachteten Temperatur entsprechen.

Dies und die Verschiedenheit der von den verschiedenen Beobachtern ge-

1) Encyclopaedia Brittanica. Vol. XX. p. 588. Art. Steam. Von *Regnault* übersetzt in Relation des expériences etc. Mémoires de l'Académie. T. XXI.

fundenen Werthe für die Spannkraft der Wasserdämpfe, veranlasste im Jahre 1843 Magnus und Regnault fast gleichzeitig Spannkraftsmessungen auszuführen. Beide Beobachter kamen nach verschiedenen Methoden zu fast identischen Resultaten, so dass dadurch ebensowohl die Vorzüglichkeit ihrer Versuche bewiesen ist, als auch die numerischen Werthe für die Spannkraft der Wasserdämpfe festgestellt sind.

Fig. 93.



Magnus [1]) wandte zu seinen Versuchen folgendes Verfahren an. Ein kurzes *U*förmig gebogenes Rohr *aebd*, Fig. 93, dient zur Erzeugung der Dämpfe. Das eine Ende desselben ist verschlossen, und um den Raum für die Dämpfe etwas zu vergrössern, in eine Kugel *a* ausgeblasen. An dem andern Ende bei *b* ist rechtwinklig eine Glasröhre *bc* angesetzt, welche aus dem Kasten, in welchen der Apparat zur Erwärmung eingesetzt wird, eine Strecke weit, bis *c* hervorragt. Der kurze geschlossene Schenkel dieses Rohres wird mit Quecksilber gefüllt und dieses gut ausgekocht. Dann wird etwas Wasser, das vorher $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden anhaltend heftig gekocht hat, durch *c* in den offenen Schenkel gegossen und eine kleine Quantität desselben noch warm durch Neigen

1) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. LXI.

der Röhre über das Quecksilber in $a$ gebracht, und das überschüssige Wasser wieder abgegossen.

Der aus dem Kasten hervorragende Theil dieses Apparates ist bei $c$ mittels Kautschuk an ein ⊤ förmiges Glasrohr *cfgl* gebunden, dessen einer Arm durch das Rohr *ghk* zu einer Luftpumpe, dessen anderer noch freier Arm *fl* zu einem gewöhnlichen Quecksilbermanometer *MN* führt. Wird nun mit der Luftpumpe in dem Rohre und dem Manometer die Luft verdünnt, so können die Dämpfe den Druck überwinden, unter welchem sich das Wasser in dem Raume $a$ befindet, und das Quecksilber sinkt in dem geschlossenen, steigt in dem offenen Schenkel. Die Luft wird dann so weit verdünnt, dass das Quecksilber in dem geschlossenen und offenen Schenkel gleich hoch steht; ein geringer noch vorhandener Unterschied in der Stellung der Quecksilbersäulen wird dann mit dem Kathetometer gemessen. Zu dem Ende hat der Kasten, in welchen der Apparat zur Erwärmung eingesetzt wird, zwei sich gerade gegenüberliegende Oeffnungen, welche mit Spiegelglasplatten geschlossen sind, und der Apparat ist so gestellt, dass man durch diese die Schenkel der *U* förmigen Röhre sehen kann.

Wie man sieht, bedarf es zur Bestimmung der Spannkraft des Dampfes bei einer gegebenen Temperatur folgender Messungen; erstens des Barometers, zweitens der Höhendifferenz der Quecksilbersäulen im Manometer, und schliesslich des Unterschiedes der Quecksilberoberflächen in dem *U* förmigen Rohr. Letzterer Unterschied gibt die Differenz zwischen der Spannkraft der Dämpfe und dem Drucke der Luft in der Röhre *bc* und dem Manometer. Sei dieselbe gleich $a^{mm}$, um welche das Quecksilber im geschlossenen Schenkel höher steht, der Druck der Dämpfe also kleiner ist. Der Höhenunterschied im Manometer gibt an, um wie viel der Druck der Luft im Innern des Apparates kleiner ist als derjenige der äussern auf den offenen Schenkel des Manometers drückenden Luft. Sei dieser Höhenunterschied gleich $m^{mm}$, und der Barometerstand gleich $b^{mm}$, alles auf $0^0$ reducirt, so ist der Druck der im Apparate vorhandenen Luft

$$D = b - m,$$

und die Spannkraft der Dämpfe $T$ gleich

$$T = D - a = b - m - a.$$

Es muss an dieser Rechnung noch eine kleine Correctur angebracht werden, wegen des Druckes, welchen das im geschlossenen Schenkel über dem Quecksilber lagernde Wasser ausübt. Ist die Höhe dieser Wassersäule $c^{mm}$, so drückt dieselbe so stark wie eine Quecksilbersäule von $\frac{c}{13{,}59} = e$ Millim. Dieser Druck muss demnach noch von $T$ abgezogen werden, so dass schliesslich

$$T = b - m - a - e$$

wird.

Der Kasten, in welchen der Apparat zur Erwärmung eingesetzt wurde, hatte eine vierfache Wand von Eisenblech, er bestand eigentlich aus vier in

einander gesetzten Kasten, die sich nirgends berührten, so dass zwischen je zwei Kasten sich eine Luftschicht von 1 Cent. befand. Erwärmt wurde derselbe durch untergesetzte Lampen. Durch Reguliren der Flammen liess sich der innere Raum auf jede Temperatur bringen und dort constant erhalten, da wegen der dreifachen Luftschicht und vierfachen Metallwand die äussere Abkühlung den innern Raum nur sehr langsm erreichte.

Die Temperaturen wurden gemessen mit dem Luftthermometer $T$, demselben, welches Magnus zur Untersuchung der Ausdehnung der Luft benutzt hatte.

Wie man sieht, hat Magnus durch diese Versuchsanordnung die an den frühern Methoden gerügten Fehler vermieden, da der ganze zur Dampferzeugung benutzte Apparat sich im Innern des Kastens befand, die Temperatur also an allen Stellen desselben gleich sein musste. Die beobachtete Temperatur ist also sicher diejenige des Dampfes. Die Methode hat aber noch weitere Vorzüge. Wie wir sahen, müssen alle Beobachtungen von Quecksilberhöhen zur Bestimmung von Druckdifferenzen, wenn sie vergleichbar sein sollen, auf die Temperatur $0^0$ reducirt werden. Dazu muss man natürlich die Temperaturen des Quecksilbers genau kennen; bei der Methode von Schmidt oder Ure, wo die Temperatur der Quecksilbersäulen an verschiedenen Stellen verschieden ist, ist das nicht der Fall, hier aber, wo die einzelnen Theile des Apparates von einander getrennt sind, das Quecksilber des Manometers also nicht mit erwärmt wird, kann man die Temperatur der einzelnen zu messenden Quecksilbersäulen auf das genaueste bestimmen.

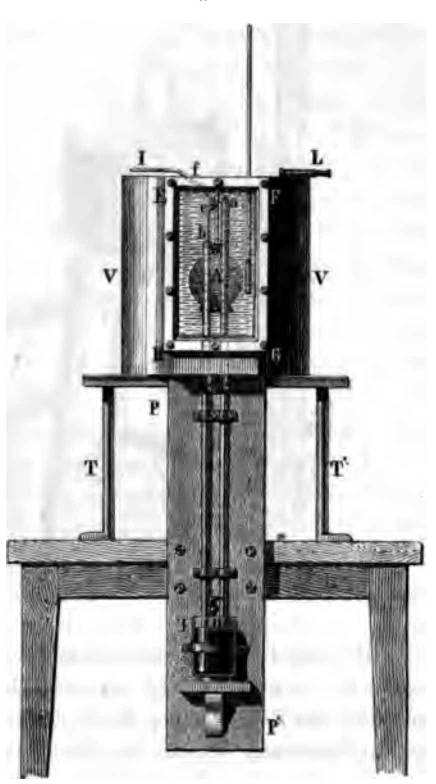
Ein grosser Vorzug dieser Methode ist ferner der, dass sie die Spannkraft der Dämpfe in allen Temperaturen zu messen gestattet, in der tiefsten ebenso sicher wie in höhern, und wenn man die Luftpumpe mit einer Compressionspumpe vertauscht, weit über die Siedetemperatur des Wassers hinaus, so weit es eben die Festigkeit der Apparate gestattet.

Regnault[1]) wandte drei verschiedene Methoden zur Bestimmung der Spannkraft der Dämpfe an, für Temperaturen unter dem Gefrierpunkte des Wassers die Methode von Gay-Lussac ganz in der beschriebenen Weise, für die Temperaturen zwischen $0^0$ und $58^0$ die Methode von Watt, und für die höheren Temperaturen die schon von Dalton angewandte Methode des Siedens, jedoch in bedeutend vervollkommneter Weise. Ueber die nach der Gay-Lussac'schen Methode angestellten Versuche haben wir nichts hinzuzufügen. Den zu den Versuchen zwischen $0^0$ und $58^0$ benutzten Apparat zeigt Fig. 94, er ist mit dem Watt'schen fast identisch. Zur Erzeugung des Dampfes wird in den Ballon $A$ ein Kügelchen, welches ganz mit frisch ausgekochtem Wasser gefüllt ist, eingelegt. Dieser Ballon ist durch das ⊤ förmige Rohr $def$ mit dem einen der in das Quecksilbergefäss $U$ tauchenden Barometerrohre verbunden, deren anderes ein

1) *Regnault,* Relation des expériences etc. Mémoires de l'Acad. T. XXI. Poggend. Ann. Ergänzungsband II.

ısgekochtes Barometer ist. Durch den noch freien Arm $f$ ist das Innere Ballons mit der Luftpumpe in Verbindung. Der Ballon und $^1/_3$ der beiden eterröhren befindet sich in dem Kasten $V\,V$ von Eisenblech, in welchem ls Durchsicht eine Spiegelglaseinen Theil der Wandung bil-Vor dem Versuche wird nun st der Ballon $A$ ausgetrocknet, ınn die Luft möglichst voll-; ausgepumpt. Nachdem dann rbindung des Ballons mit der mpe durch Zuschmelzen des dungsrohres bei $I$ unterbro-t, wird zunächst aus der Diffe-ər beiden Quecksilbersäulen in arometer $o$ und dem Rohre $h$ annung der noch im Ballon denen trocknen Luft bei der ratur 0° bestimmt, dann durch Erwärmung das mit Wasser ə Kügelchen gesprengt, und Ballon $A$ und der nicht mit ilber gefüllte Theil des Roh-it Dämpfen erfüllt. Die Spann-er Dämpfe ist dann gleich der nz der Quecksilbersäulen im eter und in dem Rohre $h$, ver-t um den Druck der vorher n Apparate vorhandenen trock-ıft.

Fig. 94.




m die Temperatur des Dampfraums während der einzelnen Versuche ıt zu erhalten, wurde der ganze Kasten $V\,V$ mit Wasser gefüllt, s durch einen Rührapparat in beständiger Bewegung gehalten wurde. emperatur desselben, und somit diejenige des Dampfraumes wurde ; eingesenkter Thermometer bestimmt. Das Wasser in dem Kasten ' erwärmt, und so die Spannung der Dämpfe bis gegen 60° bestimmt ı.

en Fehler Watt's, sieht man, vermied Regnault dadurch, dass er die kraft der Dämpfe mit diesem Apparate nur in Temperaturen untersuchte, lchen das Quecksilber des Rohres $h$ den Kasten noch nicht verliess, so so der ganze Dampfraum immer vollständig von demselben Wasser um-war. Die ungleiche Erwärmung der Quecksilbersäulen in $o$ und $h$ kann Fehler in der Berechnung bewirken, da die Spannkraft der Dämpfe die Differenz der Quecksilbersäulen im Kasten gemessen wurde, und die

Temperatur dieser Säulen derjenigen des Wassers gleich war. Zur Reduction dieser Differenz auf 0° diente also die Temperatur des Wasserbades.

Fig. 95.




Der von Regnault zur Messung der Spannkräfte in höhern Temperaturen benutzte Apparat ist Fig. 95 dargestellt; das Princip der Methode ist, wie erwähnt, die Beobachtung der Siedetemperatur unter einem gegebenen Drucke. Da die Spannung des aus der Flüssigkeit beim Sieden entweichenden Dampfes genau gleich ist dem äussern Drucke, so gibt dieser die Spannkraft des Dampfes bei der beobachteten Siedetemperatur. Als Siedegefäss diente die auf einem Ofen stehende und mit einem aufgebolzten Deckel luftdicht verschlossene kupferne Retorte *A*. Der Hals der Retorte steckt in dem Rohre *TT*, welches von einem Kühlapparate umgeben ist, durch welchen beständig ein Strom kalten Wassers hindurch geht, um es constant auf einer niedrigen Temperatur zu erhalten. Das Rohr *TT* communicirt mit einem grossen Ballon *B*, der 24 Liter Inhalt hat, und welcher in ein grosses Gefäss *VV* voll Wasser eingeschlossen ist, das die Temperatur der Umgebung hat. Der Ballon hat oben ein zweiarmiges Ansatzrohr. Der eine Arm *xs* ist an das Manometer *mn* angekittet, ein gewöhnliches Quecksilbermanometer, welches den Druck im Innern des Apparates durch die Höhendifferenz der in den communicirenden Röhren enthaltenen Quecksilbersäulen angibt. Der andere durch den Hahn *r* verschliessbare Arm *rt* steht in Verbindung mit einer Luftpumpe oder, wenn die Spannung der Dämpfe in Temperaturen über 100° untersucht werden

soll, mit einer Compressionspumpe. Dadurch kann man im Innern des Ballons *B* und somit auch auf der Flüssigkeit in *A* jeden beliebigen Druck herstellen.

Zur Bestimmung der Siedetemperatur dienen vier gewöhnliche Quecksilberthermometer, welche ähnlich angebracht sind, wie Dulong und Arago die ihrigen in dem Dampfkessel anbrachten. Von dem Deckel reichen vier unten verschlossene eiserne Röhren in die Retorte hinab, zwei bis in die Flüssigkeit, zwei in den Dampf. Diese Röhren wurden fast vollständig mit Quecksilber gefüllt und die Thermometer in das Quecksilber eingesenkt. Die Angaben der Thermometer wurden für die über den Deckel hervorragenden Theile der Röhren corrigirt; um die Temperatur dieser Theile zu bestimmen, wurde zwischen dieselben ein kleines Thermometer aufgehängt. Die Thermometer selbst waren vorher auf das genaueste mit einem Luftthermometer verglichen und ihre Angaben auf diejenigen des letztern reducirt. Daher beziehen sich die Regnault'schen Temperaturangaben, ebenso wie diejenigen von Magnus auf das Luftthermometer.

Ausser dem oben abgebildeten wurde von Regnault zu den Versuchen in Temperaturen nahe bei 200° ein nach demselben Princip aber in viel grössern Dimensionen ausgeführter Apparat benutzt.

Bei den Versuchen wurde nun zunächst durch Aus- oder Einpumpen von Luft in den Ballon *B* im Innern des Apparates ein bestimmter Druck hergestellt, und dann die Retorte erhitzt. Die beim Erwärmen sich bildenden Dämpfe konnten den Druck nicht ändern, da sie sofort in dem Rohre *TT* condensirt wurden und somit in dem Ballon *B* keine höhere Spannkraft erreichen konnten als die der Temperatur der Umgebung entsprechende. Mit dem Erhitzen wurde dann so lange fortgefahren, bis die Thermometer einen ganz festen Stand annahmen, welcher dann anzeigte, dass die Flüssigkeit in der Retorte im Sieden war, da eine Flüssigkeit oder der aus ihr entbundene Dampf nur dann bei fernerem Erhitzen sich nicht weiter erwärmen, wenn die Flüssigkeit siedet. Da man nun das Sieden so lange anhalten konnte als man wollte, indem die verdampfte Flüssigkeit in *TT* condensirt wieder in die Retorte zurückfloss, so konnte man sowohl die Temperaturen als auch die zugehörigen Drucke mit aller Sicherheit messen. Das ist der grosse Vorzug, welchen diese Methode vor allen andern, selbst vor derjenigen von Magnus hat. Bei dieser muss man durch vorsichtiges Reguliren der Erhitzung die Temperaturen constant halten, was in der Praxis immer nur kurze Zeit möglich ist.

## §. 68.

**Spannkraft der Wasserdämpfe.** Bei der grossen Wichtigkeit, sowohl in wissenschaftlicher Beziehung als auch ganz besonders für die Industrie, sind am ausführlichsten von allen Dämpfen die Wasserdämpfe auf ihre Spannkraft untersucht; ja die meisten der im vorigen §. erwähnten Forscher haben nur diesen Dämpfen ihre Aufmerksamkeit zugewandt. Bei der Betrachtung der Spannkraft der Wasserdämpfe werden wir indess nur die Beobachtungen von Magnus und Regnault zu beachten haben, da bei allen frühern Forschern ent-

weder in der Beobachtungsmethode eine constante Fehlerquelle lag, oder die Messungen nicht jenen Grad von Genauigkeit haben, welchen Magnus und Regnault durch die Vervollkommnung der Messinstrumente erreichen konnten. Nur diese beiden haben zu ihren Messungen sich des Kathetometers bedient, und nur diese haben zur Bestimmung der Temperaturen das Luftthermometer oder Quecksilberthermometer angewandt, deren Gang mit dem Luftthermometer verglichen war.

Die Beobachtungen von Magnus und Regnault weichen daher auch mehr oder weniger von den Resultaten der frühern Untersuchungen ab, unter einander stimmen sie indess so vollkommen überein, dass in dieser Uebereinstimmung der glänzendste Beweis liegt für die bewundernswürdige Genauigkeit, mit welcher diese Physiker gemessen haben, wie für die Zuverlässigkeit der von ihnen erhaltenen Resultate. Die folgende Tabelle stellt eine Anzahl der von diesen Physikern direkt gemessenen Spannkräfte zusammen.

**Spannkräfte der Wasserdämpfe beobachtet**

| von Magnus | | von Regnault | |
|---|---|---|---|
| Temperatur | Spannkräfte | Temperatur | Spannkräfte |
| ° C. | Mm. | ° C. | Mm. |
| | | — 32,84 | 0,27 |
| | | — 22,10 | 0,66 |
| — 5,81 | 2,95 | — 12,30 | 1,63 |
| — 3,64 | 3,45 | — 2,38 | 3,85 |
| 0,00 | 4,525 | 0,00 | 4,54 |
| + 8,01 | 7,93 | + 8,20 | 8,14 |
| 11,98 | 9,88 | 11,54 | 10,02 |
| 16,82 | 13,52 | 16,46 | 13,83 |
| 23,85 | 22,24 | 23,45 | 23,42 |
| 35,95 | 43,96 | 35,13 | 42,29 |
| 44,90 | 71,20 | 36,13 | 44,34 |
| 52,12 | 101,40 | 44,38 | 69,25 |
| 58,68 | 139,13 | 52,16 | 102,82 |
| 74,47 | 281,57 | 56,81 | 128,43 |
| 78,33 | 330,13 | 75,18 | 291,31 |
| 82,25 | 387,15 | 78,95 | 340,27 |
| 86,21 | 450,64 | 82,80 | 397,74 |
| 91,34 | 553,03 | 86,65 | 462,27 |
| 93,66 | 601,78 | 91,31 | 550,36 |
| 99,39 | 743,56 | 93,66 | 601,96 |
| 100,87 | 779,73 | 99,58 | 748,84 |
| 101,64 | 901,70 | 100,74 | 777,09 |
| | | 105,08 | 904,87 |
| | | 111,74 | 1131,60 |
| | | 122,59 | 1601,25 |
| | | 131,35 | 2094,69 |
| | | 147,48 | 3306,39 |
| | | 148,26 | 3359,54. |

Diese Tabelle zeigt, wie die von beiden Physikern für gleiche Temperaturen gefundenen Zahlen keine grössern Unterschiede zeigen, als sie durch die unvermeidlichen Beobachtungsfehler bedingt sind. Dieselben rühren her theils von Ungenauigkeiten der Messungen, theils von Unsicherheiten in den Temperaturbestimmungen. Es ist, besonders in höhern Temperaturen nicht möglich, dieselben bis auf $0^0,1$ mit Sicherheit zu machen, und da in diesen der Unterschied eines zehntel Grades einen Unterschied von mehreren Millimetern in den Spannkräften bedingt, so kann dort eine solche Differenz in den Beobachtungsresultaten nicht auffallen.

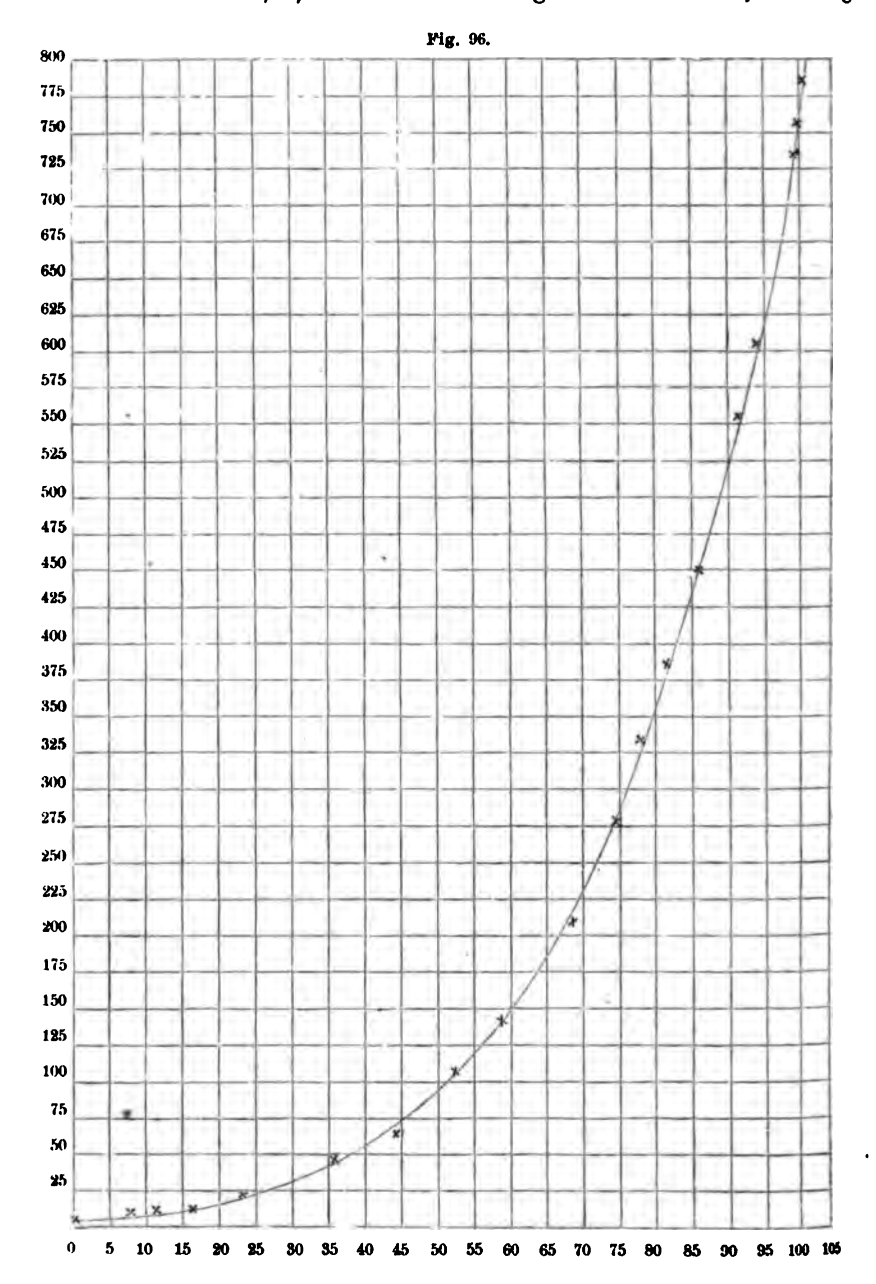
Die direkten Beobachtungen können unmöglich so weit ausgedehnt werden, dass man durch dieselben die Spannkräfte des Wasserdampfes für alle möglichen Temperaturen erhält. Man muss daher aus den direkt beobachteten Werthen durch Interpolation die Spannkräfte für die dazwischen liegenden Temperaturen bestimmen.

Zur Interpolation kann man zwei wesentlich verschiedene Methoden anwenden, die graphische und die Interpolation durch Rechnung.

Zur graphischen Darstellung nimmt man die zusammengehörigen Temperaturen und Spannkräfte als die Coordinaten einer Curve. Auf der Abscissenaxe trägt man nach irgend einem willkürlichen Maasse die Temperaturen auf, in Fig. 96 entspricht der Temperatur von $1^0$ ungefähr die Länge $1^{mm}$, und zeichnet dann bei den beobachteten Temperaturen in ein rechtwinkliges Coordinatensystem die beobachteten Spannkräfte als Ordinaten ein, entweder in natürlicher Grösse oder auch in einem willkürlichen Maasse; in Fig. 96 ist der Maassstab ungefähr 0,2, das heisst ein Millimeter bedeutet nahezu $5^{mm}$. Da nun die Spannkraft der Dämpfe sich stetig mit der Temperatur ändert, so werden die beobachteten Werthe auf einer Curve liegen, deren Coordinaten eben die zusammengehörigen Temperaturen und Spannkräfte darstellen. Durch die Beobachtungen werden einzelne Punkte dieser Curve bestimmt, und man erhält daraus die Curve, indem man die einzelnen beobachteten Werthe durch eine stetig gekrümmte Linie verbindet. So ist die Curve (Fig. 96) nach den Beobachtungen von Magnus construirt worden, indem die in der vorhin aufgestellten Tabelle als beobachtet angegebenen Zahlen in das rechtwinklige Coordinatennetz eingetragen sind. Auf der horizontalen Abscissenlinie sind die Temperaturen $1^0 = 1^{mm}$ aufgetragen und auf der zur erstern senkrechten Ordinatenaxe eine Millimetertheilung in verjüngtem Maassstabe; ungefähr $0^{mm},2$ des Maasses stellen $1^{mm}$ dar. Zur Einzeichnung wurde nun so verfahren, dass zunächst auf der Abscissenaxe mit dem Zirkel der Punkt für eine beobachtete Temperatur z. B. $58^0,68$ gesucht und die Länge $58^{mm},68$ zwischen den Zirkel genommen wurde. Dieser Temperatur entspricht die Spannkraft $139^{mm},13$. Auf der im Nullpunkte senkrecht zur Abscissenaxe gezogenen und getheilten Ordinatenaxe wurde dann der Punkt $139^{mm},13$ aufgesucht und von diesem Punkte aus mit dem Radius $58^{mm},68$ in das kleine, von den Ordinaten 125 und 150 und den Abscissen 55 und 60 begrenzte Quadrat ein kleiner Bogen ge-

zogen. Gleiches geschah dann von dem Punkte 58,68 der Abscissenaxe aus mit dem Radius 139,13; wo diese beiden Bogen sich schneiden, ist der ge-

Fig. 96.




suchte Punkt der Spannkraftscurve, denn dieser Punkt hat als Abscisse den Werth 58,68 und als Ordinate 139,13. Die Temperatur und die entsprechende

Spannkraft bilden also die Coordinaten dieses Punktes. In gleicher Weise wurden die andern beobachteten Werthe eingetragen, in der Figur zeigen die kleinen Kreuzchen die so construirten Punkte, und dann durch diese die stetig gekrümmte Curve hindurchgelegt. Die einem Punkte dieser Curve angehörigen Coordinaten geben dann die zusammengehörigen Temperaturen auf der Abscissenaxe, und Spannkräfte des Wasserdampfes auf der Ordinatenaxe. So würden wir z. B. an dieser Curve erhalten

| Temperatur | Spannkraft | Temperatur | Spannkraft. |
|---|---|---|---|
| 15° C. | 12mm | 60° | 149 |
| 25 | 24 | 70 | 232 |
| 35 | 40 | 80 | 355 |
| 45 | 71 | 90 | 522 |
| 55 | 117 | 100 | 760 |

Regnault hat in der That diese Methode der graphischen Interpolation angewandt, indem er auf einer Kupferplatte ein Coordinatennetz gravirte[1]), in welchem die Millimetertheilung der Ordinaten in natürlicher Grösse und für den Werth eines Grades eine Länge von ungefähr 1 Centim. genommen war.

Zur genauen Bestimmung der Spannkräfte ist indess diese Methode nicht geeignet, da auch die genaueste Zeichnung immer mit Fehlern behaftet ist; sie wurde deshalb von Regnault auch nur zur Controle der direkt erhaltenen Beobachtungen angewandt, und dazu ist sie vorzüglich geeignet. Denn, wie gesagt, ordnen sich die Spannkräfte auf einer Curve, welche sich aus den Beobachtungen ableiten lässt; wenn nun einzelne Beobachtungen Werthe liefern, welche merklich über oder unter der Curve liegen, so muss man diese als fehlerhaft bezeichnen, und darf dieselben zur Interpolation der nicht beobachteten Werthe nicht anwenden.

Die andere Interpolationsmethode ist diejenige durch Rechnung; man sucht eine Formel auf, in welcher die Spannkräfte als abhängig von der Temperatur dargestellt sind, die also für jede beliebige Temperatur die Spannkräfte zu berechnen gestattet. Es sind im Laufe der Zeit sehr viele Formeln von den verschiedenen Physikern aufgestellt[2]), welche zum Theil auch in gewisser Weise theoretisch abzuleiten versucht worden sind. Da indess diese Ableitungen immer auf mehr oder minder hypothetischen Voraussetzungen beruhen, so sind sämmtliche Formeln doch nur als empirische anzusehen. Die ältern Formeln, welche nur an den weniger genauen ältern Versuchen geprüft werden konnten, brauchen wir daher nicht zu berücksichtigen; wir erwähnen nur die von Magnus und von Regnault angewandten Formeln.

---

1) Die von *Regnault* gezeichnete Curve ist im Originalmaassstabe dem 21. Bande der Mémoires der Pariser Akademie angehängt.

2) Eine Zusammenstellung sämmtlicher Interpolationsformeln, die bis dahin angewandt wurden, gibt *Egen*, Poggend. Ann. Bd. XVIII. Daraus, vervollständigt, Dove, Repertorium. Bd. I.

Magnus[1]) bediente sich einer von Roche und unabhängig davon später von August[2]) aufgestellten Formel, zu welcher August durch die Annahme geführt wurde, dass die Spannkraft der Wasserdämpfe nahezu nach einer geometrischen Progression wachse, wenn die Temperaturen in arithmetischer Progression zunehmen. Wenn das genau der Fall wäre, so würde die Gleichung

$$S = a \,.\, m^t,$$

worin $S$ die Spannkraft des Wasserdampfes bei der Temperatur $t$, $a$ diejenige bei $0^0$ und $m$ den Coefficienten der geometrischen Reihe bedeutet, die Spannkräfte für jede Temperatur wiedergeben. Um indess durch einen solchen Ausdruck die Spannkräfte darzustellen, müsste für $m$ eine mit der Temperatur abnehmende Grösse gesetzt werden, da die Spannkräfte sich nicht genau in einer geometrischen Reihe ordnen. Deshalb setzt nun August folgende Gleichung

$$S = a \,.\, b^{\frac{t}{1 + \beta t}},$$

worin also anstatt der Constanten $m$ eine mit der Temperatur abnehmende Function von $t$ gesetzt ist. In dieser Formel sind drei Constanten zu bestimmen, $a$, $b$, $\beta$. August bestimmt von diesen $a$ aus seinen und Gay-Lussac's Versuchen, die beiden andern durch theoretische Betrachtungen. Magnus dagegen berechnet alle Constanten aus seinen Beobachtungen, nachdem er der Gleichung die Form gegeben hat

$$S = a \,.\, b^{\frac{t}{\gamma + t}}.$$

Zur Bestimmung der Constanten hat er nun zunächst aus seinen Beobachtungen

$$t = 0;\; S = 4{,}525,$$

also

$$a = 4{,}525.$$

Ferner nach der Definition der Temperatur $100^0$ als jener, bei welcher das Wasser unter dem Drucke $760^{mm}$ siedet,

$$t = 100^0;\; S = 760^{mm};$$

somit

$$760 = 4{,}525 \,.\, b^{\frac{100}{\gamma + 100}}.$$

Um nun noch eine zweite Relation zwischen $\gamma$ und $b$ zu erhalten und so beide Grössen zu bestimmen, entwickelt er aus dieser Gleichung

$$\log b = \frac{\gamma + t}{t} \cdot \log \frac{S}{4{,}525}$$

und berechnet dann aus $t = 100$ und einer Reihe beobachteter Werthe von $t$

1) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. LXI.

2) *August*, Poggend. Ann. Bd. XIII.

d $S$ nach der sogenannten Methode der kleinsten Quadrate $b$ und $\gamma$. Er det

$$\gamma = 234{,}69;\ \log b = 7{,}4475,$$

o

$$b = 10^{7{,}4475}.$$

rnach wird

$$S = 4{,}525 \,.\, 10^{\frac{7{,}4475\,.\,t}{234{,}69 + t}}.$$

Wie genau diese Formel die beobachteten Spannkräfte wiedergibt, zeigt lgende Zusammenstellung der vorhin als beobachtet angegebenen Spannkräfte it den für jene Temperaturen nach dieser Formel berechneten.

| Temperatur | Spannkraft | | Differenz | Temperatur | Spannkraft | | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | beobachtet | berechnet | | | beobachtet | berechnet | |
| ° C. | Mm. | Mm. | Mm. | ° C. | Mm. | Mm. | Mm. |
| — 5,31 | 2,95 | 3,04 | + 0,09 | 58,68 | 139,13 | 139,72 | + 0,59 |
| — 3,64 | 3,45 | 3,45 | 0,00 | 74,47 | 281,57 | 281,55 | — 0,02 |
| 0,00 | 4,525 | 4,525 | — | 78,33 | 330,13 | 330,58 | + 0,45 |
| + 8,01 | 7,93 | 7,97 | + 0,04 | 82,25 | 387,15 | 387,56 | + 0,41 |
| 11,98 | 9,88 | 10,41 | + 0,53 | 86,21 | 450,64 | 453,31 | + 2,67 |
| 16,82 | 13,52 | 14,24 | + 0,72 | 91,34 | 553,03 | 552,20 | — 0,83 |
| 23,85 | 22,24 | 22,02 | — 0,22 | 93,66 | 601,78 | 602,53 | + 0,75 |
| 35,95 | 43,96 | 44,15 | + 0,19 | 99,39 | 743,56 | 743,49 | — 0,07 |
| 44,90 | 71,20 | 71,06 | — 0,14 | 100,87 | 779,73 | 784,07 | + 4,34 |
| 52,12 | 101,40 | 102,12 | + 0,72 | 104,64 | 901,70 | 895,83 | — 5,87 |

Wir werden am Schlusse des Paragraphen die von Magnus hiernach aufstellte Reihe der Spannkräfte mit der von Regnault aufgestellten zusammenellen.

Regnault[1]) wandte zur Berechnung seiner Versuche eine zuerst von Biot[2]) gegebene Interpolationsformel an. Ist $S$ die Spannkraft bei der Temperatur und sind $a$, $b$, $c$, $\alpha$, $\beta$ fünf aus den Beobachtungen zu berechnende Constanten, wird

$$\log S = a + b \,.\, \alpha^t - c \,.\, \beta^t \ldots\ldots \text{A}).$$

Zur Bestimmung der Constanten hat man wenigstens 5 genaue Beobachngen nothwendig. Regnault bestimmte deshalb zunächst durch graphische terpolation in der vorhin angebenen Weise folgende Werthe von $S$

$$t = 0^0,\ S = 4^{mm}{,}60;\ t = 25^0\ \text{C.},\ S = 23{,}55;$$

$$t = 50^0\text{C.},\ S = 91{,}98;\ t = 75^0\text{C.},\ S = 288{,}50;\ t = 100^0\ \text{C.},\ S = 760^{mm}.$$

1) *Regnault*, Mémoires de l'Acad. T. XXI. Poggend. Ann. Ergänzungsband II.
2) *Biot*, Connaissance des temps pour 1844.

Man erhält daraus nach einer Revision der Regnault'schen Rechnungen von Moritz[1]) für die Constanten folgende Werthe:

$$\log \alpha = 0{,}006864937$$
$$\log \beta = 0{,}996725536 - 1$$
$$\log b = 0{,}131990711 - 2$$
$$\log c = 0{,}611740767$$
$$a = 4{,}7393707$$

Diese Formel wandte Regnault indess nur zur Berechnung der zwischen $0^0$ und $100^0$ liegenden Werthe von $t$ an. Für Temperaturen unter $0^0$ bis $-32^0$ wandte er folgende einfachere Formel an

$$S = a + b \,.\, \alpha^x \,\ldots\ldots \text{B)}$$

worin $x$ nicht gleich der nach der Centesimalskala bestimmten Temperatur $t$, sondern

$$x = t + 32$$

ist. Die drei Constanten $a$, $b$, $\alpha$ bestimmte er aus den Werthen

| | | |
|---|---|---|
| $t = -32$ | $x = 0$ | $S = 0^{mm},32$ |
| $t = -16$ | $x = 16$ | $S = 1{,}29$ |
| $t = 0$ | $x = 32$ | $S = 4{,}60$ |

und fand

$$\log b = 0{,}6024724 - 1$$
$$\log \alpha = 0{,}0333980$$
$$a = -0{,}08038.$$

Für die Temperaturen über $100^0$ benützte Regnault die Formel

$$\log S = a - b \,.\, \alpha^x - c \,.\, \beta^x \ldots \text{C)}$$

worin $x = t + 20$.

Die 5 Constanten wurden berechnet aus

| | | |
|---|---|---|
| $t = -20^0$ | $x = 0$ | $S = 0^{mm},91$ |
| $t = +40^0$ | $x = 60$ | $S = 54{,}91$ |
| $t = 100$ | $x = 120$ | $S = 760{,}00$ |
| $t = 160$ | $x = 180$ | $S = 4651{,}60$ |
| $t = 220$ | $x = 240$ | $S = 17390{,}0$ |

und fanden sich

$$\log \alpha = 0{,}994049292 - 1$$
$$\log \beta = 0{,}998343862 - 1$$
$$\log b = 0{,}1397743$$
$$\log c = 0{,}6924351$$
$$a = 6{,}2640348.$$

Die Formel $C$ schliesst sich ebenfalls den Werthen von $S$ für Temperaturen unter $0^0$ mit grosser Genauigkeit an, so dass diese Formel auch dazu dienen kann, die ganze Reihe der Spannkräfte wiederzugeben.

1) *Moritz,* Bulletin de l'Acad. de St. Petersbourg XIII. Berliner Berichte über die Fortschritte der Physik für 1854.

s wird überflüssig sein, die hiernach berechneten Spannkräfte noch be-
s mit den beobachteten zusammenzustellen. Wir lassen statt dessen die
ler Spannkräfte, wie sie von Magnus und wie sie von Regnault berechnet
ganze Grade folgen.

**Tabelle der Spannkraft der Wasserdämpfe.**

| peratur | Spannkräfte nach | | Temperatur | Spannkräfte nach | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Magnus | Regnault | | Magnus | Regnault |
| C. | Mm. | Mm. | ° C. | Mm. | Mm. |
| - 32 | — | 0,320 | 17 | 14,409 | 14,421 |
| - 30 | — | 0,386 | 18 | 15,351 | 15,357 |
| - 25 | — | 0,605 | 19 | 16,345 | 16,346 |
| - 20 | 0,916 | 0,927 | 20 | 17,396 | 17,391 |
| - 15 | 1,403 | 1,400 | 21 | 18,505 | 18,495 |
| - 10 | 2,109 | 2,093 | 22 | 19,675 | 19,659 |
| - 9 | 2,284 | 2,267 | 23 | 20,909 | 20,888 |
| - 8 | 2,471 | 2,455 | 24 | 22,211 | 22,184 |
| - 7 | 2,671 | 2,658 | 25 | 23,582 | 23,550 |
| - 6 | 2,886 | 2,876 | 26 | 25,026 | 24,988 |
| - 5 | 3,115 | 3,113 | 27 | 26,547 | 26,505 |
| - 4 | 3,361 | 3,368 | 28 | 28,148 | 28,101 |
| - 3 | 3,624 | 3,644 | 29 | 29,832 | 29,782 |
| - 2 | 3,905 | 3,941 | 30 | 31,602 | 31,548 |
| - 1 | 4,205 | 4,263 | 31 | 33,464 | 33,406 |
| 0 | 4,525 | 4,600 | 32 | 35,419 | 35,359 |
| + 1 | 4,867 | 4,940 | 33 | 37,473 | 37,411 |
| 2 | 5,231 | 5,302 | 34 | 39,630 | 39,565 |
| 3 | 5,619 | 5,687 | 35 | 41,893 | 41,827 |
| 4 | 6,032 | 6,097 | 36 | 44,268 | 44,201 |
| 5 | 6,471 | 6,534 | 37 | 46,758 | 46,691 |
| 6 | 6,939 | 6,998 | 38 | 49,368 | 49,302 |
| 7 | 7,436 | 7,492 | 39 | 52,103 | 52,039 |
| 8 | 7,964 | 8,017 | 40 | 54,969 | 54,906 |
| 9 | 8,525 | 8,574 | 41 | 57,969 | 57,910 |
| 10 | 9,126 | 9,165 | 42 | 61,109 | 61,055 |
| 11 | 9,751 | 9,792 | 43 | 64,396 | 64,346 |
| 12 | 10,421 | 10,457 | 44 | 67,833 | 67,790 |
| 13 | 11,130 | 11,162 | 45 | 71,427 | 71,391 |
| 14 | 11,882 | 11,908 | 46 | 75,185 | 75,158 |
| 15 | 12,677 | 12,699 | 47 | 79,111 | 79,093 |
| 16 | 13,519 | 13,536 | 48 | 83,212 | 83,204 |

## Tabelle der Spannkraft der Wasserdämpfe.

| Temperatur | Spannkräfte nach | | Temperatur | Spannkräfte nach | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Magnus | Regnault | | Magnus | Regnault |
| ° C. | Mm. | Mm. | ° C. | Mm. | Mm. |
| 49 | 87,494 | 87,499 | 85 | 432,295 | 433,041 |
| 50 | 91,965 | 91,982 | 86 | 449,603 | 450,301 |
| 51 | 96,630 | 96,661 | 87 | 467,489 | 468,175 |
| 52 | 101,497 | 101,543 | 88 | 485,970 | 486,638 |
| 53 | 106,572 | 106,636 | 89 | 505,060 | 505,705 |
| 54 | 111,864 | 111,945 | 90 | 524,775 | 525,392 |
| 55 | 117,378 | 117,478 | 91 | 545,133 | 545,715 |
| 56 | 123,124 | 123,244 | 92 | 566,147 | 566,690 |
| 57 | 129,109 | 129,251 | 93 | 587,836 | 588,333 |
| 58 | 135,341 | 135,505 | 94 | 610,217 | 610,661 |
| 59 | 141,829 | 142,015 | 95 | 633,305 | 633,692 |
| 60 | 148,579 | 148,791 | 96 | 657,120 | 657,443 |
| 61 | 155,603 | 155,839 | 97 | 681,683 | 681,931 |
| 62 | 162,908 | 163,170 | 98 | 707,000 | 707,174 |
| 63 | 170,502 | 170,791 | 99 | 733,100 | 733,191 |
| 64 | 178,397 | 178,714 | 100 | 760,000 | 760,000 |
| 65 | 186,601 | 186,945 | 102 | 816,273 | 816,074 |
| 66 | 195,124 | 195,496 | 104 | 875,971 | 875,410 |
| 67 | 203,975 | 204,376 | 106 | 939,260 | 938,310 |
| 68 | 213,166 | 213,596 | 108 | 1006,300 | 1004,910 |
| 69 | 222,706 | 223,165 | 110 | 1077,261 | 1075,370 |
| 70 | 232,606 | 233,093 | 115 | 1272,986 | 1269,410 |
| 71 | 242,877 | 243,393 | 120 | — | 1491,280 |
| 72 | 253,530 | 254,073 | 125 | — | 1743,88 |
| 73 | 264,577 | 265,147 | 130 | — | 2030,28 |
| 74 | 276,029 | 276,624 | 135 | — | 2353,73 |
| 75 | 287,898 | 288,517 | 140 | — | 2717,63 |
| 76 | 300,193 | 300,838 | 145 | — | 3125,55 |
| 77 | 312,934 | 313,600 | 150 | — | 3581,23 |
| 78 | 326,127 | 326,811 | 160 | — | 4651,62 |
| 79 | 339,786 | 340,488 | 170 | — | 5961,66 |
| 80 | 353,926 | 354,643 | 180 | — | 7546,39 |
| 81 | 368,558 | 369,287 | 190 | — | 9442,70 |
| 82 | 383,697 | 384,435 | 200 | — | 11688,96 |
| 83 | 399,357 | 400,101 | 210 | — | 14324,80 |
| 84 | 415,552 | 416,298 | 220 | — | 17390,36 |

Wir lassen schliesslich noch eine kleine Tabelle der Spannkräfte des Vasserdampfes von 0,1 zu 0,1 Grad zwischen 98⁰ und 101⁰ folgen. Mit Hülfe erselben ist es leicht, den zweiten festen Punkt der Thermometer zu betimmen, da die diesen Spannkräften entsprechenden Siedepunkte wohl dieenigen sind, welche an der Erdoberfläche unter gewöhnlichem Luftdrucke vorommen.

| Temperatur | Spannkräfte | Differenz für 0⁰,1 | Temperatur | Spannkräfte | Differenz für 0⁰,1 | Temperatur | Spannkräfte | Differenz für 0⁰,1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 97⁰,7 | 699,61 | 2,54 | 98⁰,8 | 727,96 | 2,62 | 100,0 | 760,00 | 2,73 |
| 97,8 | 702,15 | 2,55 | 98,9 | 730,58 | 2,63 | 100,1 | 762,73 | 2,73 |
| 97,9 | 704,70 | 2,56 | 99,0 | 733,21 | 2,64 | 100,2 | 765,46 | 2,74 |
| 98,0 | 707,26 | 2,56 | 99,1 | 735,85 | 2,65 | 100,3 | 768,20 | 2,75 |
| 98,1 | 709,82 | 2,57 | 99,2 | 738,50 | 2,66 | 100,4 | 770,95 | 2,76 |
| 98,2 | 712,39 | 2,58 | 99,3 | 741,16 | 2,67 | 100,5 | 773,71 | 2,77 |
| 98,3 | 714,97 | 2,59 | 99,4 | 743,83 | 2,67 | 100,6 | 776,48 | 2,78 |
| 98,4 | 717,56 | 2,59 | 99,5 | 746,50 | 2,68 | 100,7 | 779,26 | 2,78 |
| 98,5 | 720,15 | 2,60 | 99,6 | 749,18 | 2,69 | 100,8 | 782,04 | 2,79 |
| 98,6 | 722,75 | 2,60 | 99,7 | 751,87 | 2,70 | 100,9 | 784,83 | 2,80 |
| 98,7 | 725,35 | 2,61 | 99,8 | 754,57 | 2,71 | 101,0 | 787,63 | |
| | | | 99,9 | 757,28 | 2,72 | | | |

## §. 69.

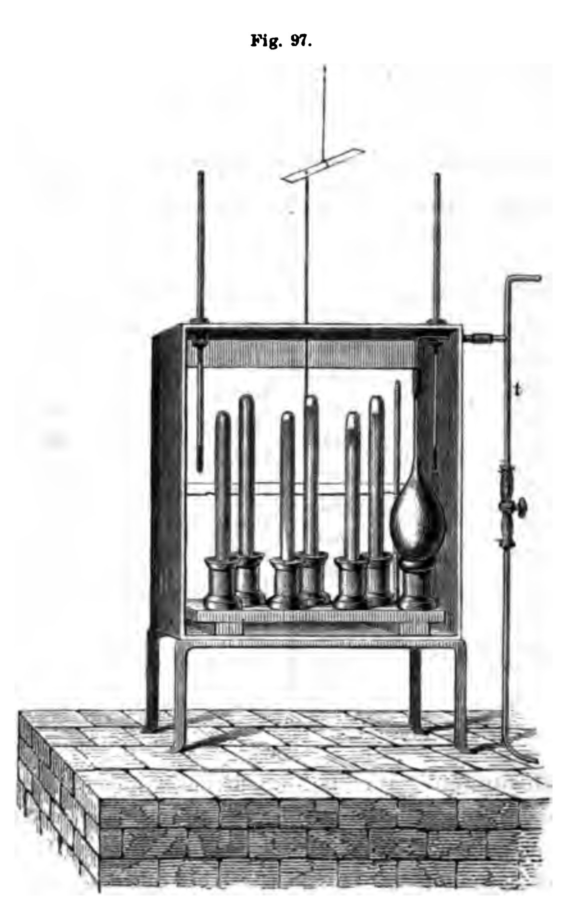
**Spannkraft der Salzlösungen.** Die im vorigen Paragraphen angegebenen Werthe für die Spannkraft des Wasserdampfes gelten nur dann, wenn der Dampf aus reinem Wasser aufsteigt, nicht aber wenn das Wasser Salze oder andere nicht mit eigener Spannung des Dampfes begabte Substanzen gelöst enthält. Die Spannkraft des Dampfes aus Lösungen ist immer kleiner als diejenige des aus reinem Wasser aufsteigenden Dampfes. Dass letzteres der Fall ist, war schon lange beobachtet, indess erst in neuerer Zeit wurde die Frage nach der Spannkraft der Dämpfe aus wässerigen Salzlösungen von Babo und mir ausführlicher untersucht. Die Versuche Babo's[1]) konnten zu einer Beantwortung der Frage nicht ausreichend erscheinen, da sie theils nach der nicht zu genauen Resultaten führenden Dalton'schen Methode angestellt, theils auch zu wenig zahlreich waren, um allgemeinere Schlüsse zu gestatten.

Die Methode, welche ich zu meinen Versuchen anwandte[2]), stimmte im wesentlichen mit derjenigen von Magnus überein, ich änderte sie nur in soweit

1) *v. Babo,* Ueber die Spannkraft des Wasserdampfes in Salzlösungen. Freiburg 1847 und: Berichte der Freiburger Naturforschenden Gesellschaft Bd. 17 u. 18.
2) *Wüllner,* Poggend. Ann. Bd. CIII, CV, CX.

ab, dass der Apparat geeignet war zugleich eine Anzahl von Flüssigkeiten auf ihre Spannkraft zu untersuchen. In eine Eisenplatte (Fig. 97) waren 7 Hülsen eingesetzt, welche durch Kanäle im Innern der Platte mit einander communicirten und mit Quecksilber gefüllt waren. Dieselben waren in zwei Reihen so vertheilt, dass die drei der zweiten Reihe den Zwischenräumen der vier in der ersten Reihe entsprachen; die siebente Hülse stand etwas seitwärts. In 6 dieser Hülsen wurden circa 25cm lange und im Lichten 1cm,5 weite, oben zugeschmolzene mit Quecksilber gefüllte und ausgekochte Glasröhren mittels durchbohrter Kautschukpfropfen luftdicht eingesetzt, nachdem zuvor eine geringe Quantität der zu untersuchenden Flüssigkeit in die Röhren gebracht war. In die siebente etwas weiter seitwärts stehende Hülse wurde eine beiderseits offene Glasröhre gesetzt, welche nahe über der Hülse in ein birnförmiges Glasgefäss von solcher Capacität ausgeblasen war, dass es ungefähr das in den 6 Glasröhren enthaltene Quecksilber aufnehmen konnte.

Fig. 97.




Der ganze Apparat wurde dann in ein Wasserbad hinabgelassen, welches aus einem mit Wasser gefüllten parallelepipedischen Kasten von Eisenblech bestand, dessen Vorder- und Rück-Wand zum Theil durch zwei Spiegelglasplatten gebildet wurde. Durch eine Oeffnung in der Seitenwand des Kastens trat das Ende des in der 7. Hülse befindlichen Glasrohres hervor und wurde durch das ⊤ förmige Rohr *t* einerseits mit einer Luftpumpe, anderseits mit einem Manometer in Verbindung gesetzt. Wurde nun die Luft in dem Apparate verdünnt, so erhielt man die Spannkraft der Dämpfe der in den 6 Röhren enthaltenen Flüssigkeiten gerade so wie bei der Methode von Magnus, da jede der 6 Röhren mit dem offenen Gefässe communicirte, also mit diesen zusammen ein

abgekürztes Heberbarometer bildete. Wenn es nun darauf ankam, die Differenz zwischen den Spannkräften des Dampfes aus reinem Wasser und denen der Dämpfe aus den Salzlösungen zu bestimmen, so wurden in die eine der Röhren Wasser, in die anderen die Salzlösungen gebracht. Die Differenz der Quecksilberstände in den Röhren gab dann sofort den Unterschied in den Spannkräften.

Zur Bestimmung der Temperaturen waren durch den Deckel in das Wasserbad vier corrigirte Thermometer eingesetzt; die Temperatur wurde mittels Gas- oder Weingeistflammen regulirt und durch einen Rührapparat gleichförmig erhalten.

Die über eine grosse Anzahl von gelösten Substanzen ausgedehnten Versuche ergaben nun zunächst, dass stets durch dieselben die Spannkraft der Dämpfe vermindert wurde und zwar, dass ganz allgemein die Verminderung der Spannkraft der Dämpfe der Menge der aufgelösten Substanz proportional ist. So fand sich z. B., dass 10 Theile Kochsalz in 100 Theilen Wasser gelöst die Spannkraft des Wassers um 0,06, derjenigen des Wassers bei derselben Temperatur verminderten, 20 Theile Salz in 100 Wasser gelöst verminderten dieselbe um 0,12 und 30 Theile um 0,18, derjenigen des Dampfes aus reinem Wasser bei der gleichen Temperatur. Die Spannkraft des Dampfes aus reinem Wasser ist bei $51^0,8$ gleich $100^{mm}$, diejenige des Dampfes aus einer $10\%$ Lösung $94^{mm}$, aus einer $20\%$ $88^{mm}$ und aus einer $30\%$ $82^{mm}$. Gleiches gilt für alle Lösungen, so dass man allgemein setzen kann: ist die Verminderung der Spannkraft bei irgend einer Temperatur, wenn ein Theil Salze in 100 Theile gelöst ist, gleich $a$, so ist bei derselben Temperatur die Verminderung der Spannkraft, wenn $p$ Theile Salz in 100 Theilen Wasser gelöst sind, gleich $p \, . \, a$. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass für einige mit Krystallwasser verbundene Salze dieses Gesetz der Proportionalität nur dann gilt, wenn man annimmt, dass sie in der Lösung als trockene Salze vorhanden sind, wenn man also den Salzgehalt auf das wasserfreie Salz bezieht, so für Glaubersalz, Kupfervitriol etc. Für andere, so z. B. für Chlorcalcium, Kalihydrat, dagegen muss man annehmen, dass sie als wasserhaltige Salze gelöst sind, den Salzgehalt also gleich dem Gehalte an wasserfreier Substanz plus Krystallwasser setzen [1]). Ganz dieselben Salze, welche ich in der Lösung als wasserfreie oder als wasserhaltige ansehen musste, musste, wie schon früher erwähnt, auch Rüdorff als solche betrachten.

Die Verminderung der Spannkraft des Wasserdampfes durch eine bestimmte Menge Salz ist in verschiedenen Temperaturen verschieden, sie wächst, wenn die Spannkraft selbst grösser wird, sie wächst also mit der Steigerung der Temperatur. Für einige Salze, wie Kochsalz, Glaubersalz, Natronhydrat u. a. wächst die Verminderung in demselben Verhältnisse, als die Spannkraft des Dampfes aus reinem Wasser wächst, so dass also die Verminderung in

1) Poggend. Ann. Bd. CX.

allen Temperaturen derselbe Bruchtheil der Spannkraft des aus reinem Wasser entwickelten Dampfes ist. Ist demnach $v$ die Verminderung der Spannkraft, wenn die Spannkraft gleich $S$ ist, so ist für diese Salze

$$v = a \,.\, S;$$

so z. B. für eine Lösung von Kochsalz, welche 10 Theile Salz auf 100 Wasser enthält

$$v = 0{,}06\ S.$$

Ist $S = 10$, so ist $v = 0{,}6$; ist $S = 100$, $v = 6$; $S = 400$, $v = 24$ u. s. f.

Für andere Salze, wie für Kalisalpeter, nimmt die Verminderung bei steigender Temperatur rascher zu, wie die Spannkraft des Dampfes aus reinem Wasser, für diese lässt sich die Verminderung in verschiedenen Temperaturen darstellen durch die Formel

$$v = a \,.\, S + b\, S^2,$$

worin $a$ und $b$ zwei aus den Versuchen zu bestimmende Constanten sind. Für eine Lösung von salpetersaurem Kali z. B., welche 10 Theile Salz auf 100 Wasser enthält, ist

$$v = 0{,}0196\ S + 0{,}0000108\ S^2.$$

Wieder für andere Salze wächst die Verminderung mit steigender Temperatur weniger rasch als die Spannkraft des Dampfes aus reinem Wasser. Für diese lässt sich die Verminderung darstellen durch

$$v = a \,.\, S - b \,.\, S^2;$$

so z. B. für eine Lösung von einfach schwefelsaurem Kali, welche 10 Theile Salz auf 100 Wasser enthält, durch

$$v = 0{,}0383\ S - 0{,}000019\ S^2.$$

Es lässt sich somit kein allgemeines Gesetz darüber aufstellen, wie die Verminderungen der Spannkraft mit steigender Temperatur sich ändern, als das, dass sie mit derselben wachsen.

In den hier mitgetheilten Erfahrungen über die Spannkraft der Dämpfe aus Salzlösungen erkennen wir nun auch sofort den Grund für die Erhöhung des Siedepunktes der Lösungen. Bei einer und derselben Temperatur hat der aus Salzlösungen entbundene, und über ihnen lagernde Dampf eine kleinere Spannkraft als der in derselben Temperatur in dem reinen Wasser entwickelte Dampf; sollen die Dämpfe gleiche Spannung haben, dann muss somit die Temperatur der Salzlösungen die höhere sein. Da nun die Siedetemperatur jene ist, bei welcher die Spannung des Dampfes gleich $760^{mm}$, so folgt, dass die Siedetemperatur höher sein muss. Zugleich muss aber auch die Temperatur der Dämpfe, der Rudberg'schen Ansicht entgegen, eine höhere als $100^0$ sein. Denn da die Spannkraft der über der Salzlösung lagernden Wasserdämpfe kleiner ist als in reinem Wasser, so folgt, dass über der Salzlösung der Wasserdampf nicht im Maximum seiner Spannkraft ist, oder vielmehr, dass in Folge der Anziehung des Salzes der Dampf schon bei geringerer Spannung das

Maximum erreicht. Soll daher dieser Dampf eine grössere Spannkraft erreichen, so muss er wärmer werden, indem Dampf von gegebener Dichtigkeit durch Erwärmen eine höhere Spannkraft erhält. Wie wir sahen, hat Magnus in der That die höhere Temperatur des Dampfes nachgewiesen.

## §. 70.

**Spannkraft der Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten.** Der Erste, welcher seine Untersuchungen auch über andere als Wasserdämpfe ausdehnte, war wohl Betancourt [1]). Derselbe bestimmte die Spannkraft der Alkoholdämpfe; eine Vergleichung derselben mit den Wasserdämpfen schien ihm das Gesetz zu liefern, dass die Spannkraft der Alkoholdämpfe in allen Temperaturen 2,333 Mal so gross als die der Wasserdämpfe sei, dass also die Spannkraft dieser beiden Dämpfe in allen Temperaturen in demselben Verhältnisse zu einander stände. Die Unrichtigkeit dieses Gesetzes wurde jedoch schon von Dalton nachgewiesen [2]). Dieser leitete aus seinen über sechs Flüssigkeiten ausgedehnten Versuchen ein anderes Gesetz über die Spannkraft der Dämpfe aus Flüssigkeiten ab, das nach ihm benannte Dalton'sche Gesetz, welches, wenn es gültig wäre, nur die Kenntniss der Spannkraft der Wasserdämpfe und des Siedepunktes einer Flüssigkeit erfordern würde, um daraus sofort die Spannkraft der Dämpfe dieser Flüssigkeit in allen Temperaturen zu kennen. Es sollte nämlich nach demselben die Spannkraft der Dämpfe aller Flüssigkeiten in gleichen Abständen von ihren betreffenden Siedepunkten dieselbe sein. So z. B. siedet der Alkohol bei $78^0,4$, dort ist also die Spannkraft seines Dampfes gleich $760^{mm}$, gleich derjenigen des Wasserdampfes bei $100^0$. Nach dem Dalton'schen Gesetze soll nun die Spannkraft des Alkoholdampfes bei $68^0,4$ gleich derjenigen des Wasserdampfes bei $90^0$, diejenige bei $58^0,4$ gleich der des Wasserdampfes bei $80^0$ sein und sofort sowohl über als unter der Siedetemperatur.

Durch die ausgedehnten Versuche von Ure [3]) wurde jedoch das schon früher angezweifelte Gesetz definitiv widerlegt. Er zeigte, dass sich kein allgemeines Gesetz über die Spannung der Dämpfe der verschiedenen Flüssigkeiten aufstellen liess, welches gestattet, aus bekannten Eigenschaften derselben oder aus dem Siedepunkt die Spannkraft der Dämpfe zu bestimmen. Dasselbe haben die ausgedehnten neuern Versuche von Regnault ergeben [4]), welcher eine grosse Anzahl von Flüssigkeiten untersuchte. Derselbe fand, dass sich zwar für alle von ihm untersuchten Flüssigkeiten die Spannkräfte nach derselben Interpolationsformel

$$\log S = a + b \cdot \alpha^t + c\,\gamma^t$$

1) *Betancourt,* Mémoire sur la force expansive de la vapeur. Paris 1792.
2) *Dalton,* Gilbert's Ann. Bd. XV.
3) *Ure,* Philosophical Transactions for 1818.
4) *Regnault,* Comptes Rendus. T. L. Poggend. Ann. Bd. CXI. Mémoires de l'Acad. T. XXVI.

berechnen liessen, dass aber die Constanten dieser Formel für alle aus den Versuchen berechnet werden mussten, und dass keine Beziehung zwischen den für verschiedene Flüssigkeiten berechneten Constanten erkennbar war. Wir lassen hier eine Anzahl der von Regnault gemessenen Spannkräfte folgen.

| Temperatur | Spannkraft der Dämpfe von | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Alkohol | Aether | Schwefelkohlenstoff | Chloroform | Benzin | Holzgeist |
| ° C. | Mm. | Mm. | Mm. | Mm. | Mm. | Mm. |
| — 20 | 3,34 | 67,49 | 43,48 | — | 4,94 | 6,27 |
| — 10 | 6,58 | 113,35 | 81,01 | — | 13,36 | 13,47 |
| 0 | 12,83 | 183,34 | 131,98 | — | 26,62 | 26,82 |
| + 5 | 17,73 | 230,11 | 164,53 | — | 35,60 | 36,89 |
| 10 | 24,30 | 286,40 | 203,00 | — | 46,59 | 50,13 |
| 15 | 33,02 | 353,62 | 248,40 | — | 60,02 | 67,11 |
| 20 | 44,48 | 433,26 | 301,78 | 160,47 | 76,34 | 88,67 |
| 25 | 59,35 | 526,93 | 364,24 | 199,40 | 96,09 | 115,99 |
| 30 | 78,49 | 636,33 | 436,97 | 245,91 | 119,89 | 149,99 |
| 35 | 102,87 | 763,27 | 521,36 | 301,13 | 148,37 | 192,01 |
| 40 | 133,64 | 909,59 | 616,99 | 366,20 | 182,27 | 243,51 |
| 45 | 172,14 | 1077,22 | 729,72 | 442,37 | 222,37 | 306,13 |
| 50 | 219,88 | 1271,12 | 856,71 | 530,96 | 269,51 | 381,68 |
| 55 | 278,61 | 1484,59 | 1000,87 | 633,36 | 324,61 | 472,20 |
| 60 | 350,26 | 1728,52 | 1163,73 | 751,01 | 388,62 | 579,93 |
| 65 | 436,99 | 2002,13 | 1346,86 | 885,41 | 462,57 | 707,33 |
| 70 | 541,21 | 2307,81 | 1551,84 | 1038,09 | 547,51 | 857,10 |
| 75 | 665,52 | 2647,75 | 1780,28 | 1210,62 | 644,59 | 1032,14 |
| 80 | 812,76 | 3024,41 | 2033,77 | 1404,57 | 756,63 | 1238,47 |
| 85 | 985,97 | 3440,30 | 2313,90 | 1621,52 | 879,55 | 1470,92 |
| 90 | 1188,43 | 3898,05 | 2622,23 | 1863,12 | 1019,96 | 1741,67 |
| 95 | 1423,52 | 4400,55 | 2960,30 | 2130,90 | 1177,10 | 2051,71 |
| 100 | 1694,92 | 4950,81 | 3329,54 | 2426,52 | 1352,27 | 2405,15 |
| 110 | 2361,63 | 6208,37 | 4167,18 | 3106,83 | 1761,29 | 3259,60 |
| 120 | 3219,68 | 7702,20 | 5145,43 | 3916,17 | 2256,26 | 4341,77. |

Von der grossen Zahl der noch weiter von Regnault untersuchten Flüssigkeiten geben wir noch in folgender Tabelle die Spannungen des Quecksilberdampfes an, die erkennen lassen, von welcher Temperatur an man bei Druckmessungen die Spannkraft dieses Dampfes in Rechnung ziehen muss.

| Temperatur | Spannung des Quecksilberdampfes Mm. | Temperatur | Spannung des Quecksilberdampfes Mm. |
|---|---|---|---|
| 0° C. | 0,0200 | 40° C. | 0,0767 |
| 20 | 0,0372 | 60 | 0,1634 |

| Temperatur | Spannung des Quecksilberdampfes Mm. | Temperatur | Spannnng des Quecksilberdampfes Mm. |
|---|---|---|---|
| 80° C. | 0,3528 | 300° C. | 242,15 |
| 100 | 0,7455 | 320 | 368,73 |
| 120 | 1,5341 | 340 | 548,35 |
| 140 | 3,0592 | 360 | 797,78 |
| 160 | 5,9002 | 380 | 1139,65 |
| 180 | 11,00 | 400 | 1587,96 |
| 200 | 19,90 | 420 | 2177,53 |
| 220 | 34,70 | 440 | 2933,99 |
| 240 | 58,82 | 460 | 3888,14 |
| 260 | 96,73 | 480 | 5072,43 |
| 280 | 155,17 | 500 | 6520,25 |

Ausserdem möge in folgender Tabelle der Werth der Constanten der
rmel

$$\log S = a + b \,.\, \alpha^t + c\,\beta^t$$

r eine Anzahl von Flüssigkeiten mitgetheilt werden, da wir dieselben später
einigen aus der mechanischen Wärmetheorie zu ziehenden Schlüssen be-
tzen werden. Wir geben diese Werthe in der Anordnung von Zeuner[1])
rch ihre Logarithmen ausgedrückt, welche für Aceton von Zeuner neu
rechnet sind.

Constanten der Formel: $\log S = a + b\,\alpha^t + c\,\beta^t$

| Dämpfe von | Werthe von $a$ | Vorzeichen von $b\,.\,\alpha^t$ | Vorzeichen von $c\beta^t$ | Werthe von $\log(b\,.\,\alpha^t)$ | Werthe von $\log(c\,\beta^t)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| ether ....... | 5,0286298 | — | + | 0,4414317 — 0,0031223 $t$ | 0,6512970 — 4 + 0,0145775 $t$ |
| lkohol....... | 5,4562028 | — | + | 0,6390301 — 0,0029143 $t$ | 0,5050675 — 3 — 0,0590515 $t$ |
| ceton ....... | 5,3085419 | — | — | 0,5312766 — 0,0026148 $t$ | 0,0354778 — 1 — 0,0215592 $t$ |
| loroform ..... | 5,2253893 | — | — | 0,5219943 — 0,0025856 $t$ | 0,0888717 — 1 — 0,0131824 $t$ |
| lorkohlenstoff. . | 12,0962331 | — | — | 0,9550683 — 0,0002880 $t$ | 0,1934744 — 0,0050220 $t$ |
| hwefelkohlenstoff | 5,4011662 | — | — | 0,4918860 — 0,0022372 $t$ | 0,2799632 — 1 — 0,0119062 $t$ |
| ecksilber .... | 5,6640459 | — | + | 0,8890208 — 0,0012438 $t$ | 0,5820304 — 1 — 0,0089594 $t$ |

Die Temperaturen $t$ für die Werthe der Logarithmen sind von dem Null-
nkte der Celsius'schen Skala an gerechnet, während sie in den Formeln
n Regnault von andern Punkten aus gerechnet sind, weshalb die Zahlen
ineswegs mit den von Regnault für $\log b$, $\log \alpha$ etc. gegebenen überein-
mmen. Nur für Quecksilber, für welches Regnault $t$ von demselben Null-
nkte aus rechnet, sind obige Zahlen dieselben, welche Regnault für die
garithmen der einzelnen Constanten gibt.

1) *Zeuner*, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie p. 253.

Die mitgetheilten Zahlen lassen erkennen, dass im allgemeinen zwischen den Spannkräften der Dämpfe keine Beziehung besteht ähnlich derjenigen, welche Dalton vermuthete, da z. B. die Spannkraft des Benzindampfes unter 80° grösser, darüber aber kleiner ist als diejenige des Alkoholdampfes. Gleiches fand ich für die Spannkraft des buttersauren Aethyls verglichen mit der Spannkraft des Wasserdampfes. Das buttersaure Aethyl siedet bei etwa 114°, die Spannkraft seines Dampfes ist aber bis gegen 72° bedeutend grösser als die des Wasserdampfes.

Wenn so auch das Dalton'sche Gesetz im allgemeinen nicht gültig ist, so scheint es doch für eine Reihe von Flüssigkeiten annähernd gültig zu sein, nämlich für solche Flüssigkeiten, welche zu einer homologen Reihe gehören. Für solche Flüssigkeiten hat zuerst Kopp darauf aufmerksam gemacht[1]), dass einer bestimmten Differenz in der Zusammensetzung auch eine bestimmte Differenz in den Siedepunkten entspricht. So entspricht in den Säuren der Ameisensäurereihe, welche nach der Formel $C_n H_{2n} O_2$ zusammengesetzt sind, einer Differenz $C H_2$ in der Zusammensetzung eine Differenz der Siedepunkte von etwa 19°. So sind die Siedepunkte von

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ameisensäure | $C H_2 O_2$ | . . . . | 100° |
| Essigsäure | $C_2 H_4 O_2$ | . . . . | 119° = 100 + 19,5 — 0°,5 |
| Propionsäure | $C_3 H_6 O_2$ | . . . . | 140° = 100 + 2 . 19,5 + 1° |
| Buttersäure | $C_4 H_8 O_2$ | . . . . | 162° = 100 + 3 . 19,5 + 3°,5 |
| Valeriansäure | $C_5 H_{10} O_2$ | . . . . | 175° = 100 + 4 . 19,5 — 3° |
| Capronsäure | $C_6 H_{12} O_2$ | . . . . | 198° = 100 + 5 . 19,5 + 0°,5 |
| Oenanthylsäure | $C_7 H_{14} O_2$ | . . . . | 219° = 100 + 6 . 19,5 + 2° |

Den gleichen Werth der Siedepunktsdifferenzen für dieselbe Zusammensetzungsdifferenz findet Kopp auch bei den Alkoholen, Aethern u. s. f. Soll diese Beziehung irgend eine in der Natur begründete Bedeutung haben, so darf sie nicht nur für die Siedetemperaturen unter dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre gelten, sondern sie muss für jede andere, einem andern Drucke entsprechende Siedetemperatur ebenfalls gültig sein, oder die gleichen Spannungen entsprechenden Temperaturen für die Flüssigkeiten einer homologen Reihe müssen stets die der Zusammensetzungsdifferenz entsprechende constante Temperaturdifferenz haben. Das ist aber nur eine andere Form des Dalton'schen Gesetzes, nach welchem in gleichen Abständen von den Siedepunkten die Spannungen dieselben sein sollen.

Für die oben angeführten Säuren der Ameisensäurereihe hat nun in der That Landolt[2]) durch eine grosse Zahl sorgfältiger Messungen gezeigt, dass für diese bis etwa 30° vom Siedepunkte das Dalton'sche Gesetz annähernd besteht, wie folgende kleine Tabelle zeigt.

---

1) *Kopp*, Liebig's Annalen. Bd. XCVI.

2) *Landolt*, Untersuchungen über die Dampftensionen homologer Verbindungen. Bonn 1868. Liebig's Ann. Supplementband.

| Temperatur vom Siedepunkt an | Ameisensäure Siedep. 100° | Essigsäure Siedep. 119° | Propionsäure Siedep. 139,5 | Buttersäure Siedep. 161,7 | Valeriansäure Siedep. 174,5 | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| + 20° | — | 1391 | — | 1392 | 1375 | 1386 |
| + 10 | — | 1030 | 1044 | 1020 | 1021 | 1029 |
| 0 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 |
| — 10 | 558 | 550 | 540 | 557 | 561 | 553 |
| — 20 | 400 | 395 | 389 | 406 | 415 | 401 |
| — 30 | 280 | 279 | 274 | 296 | 308 | 288 |
| — 40 | 191 | 197 | 192 | 215 | 227 | 205 |
| — 50 | 127 | 135 | 133 | 156 | 167 | 145 |

Die den entsprechenden Temperaturen angehörigen Spannungen stimmen allerdings nicht vollständig überein und schon bei 30° unter dem Siedepunkt sind die Abweichungen beträchtlich grösser, als dass man sie Beobachtungsfehlern zuschreiben könnte. Indess ist bei allen diesen Flüssigkeiten zu beachten, dass es sehr schwierig ist, sie von constanter, genau der theoretischen entsprechenden Zusammensetzung zu erhalten. Verschiedene mit der grössten Vorsicht hergestellte Präparate derselben Flüssigkeit differiren in ihren Spannungen oft mehr, als die in obiger Tabelle angegebenen Zahlen vom Mittel abweichen. So fand Regnault[1]) für verschiedene Präparate von Schwefeläther, ja für dieselben Präparate, je nachdem sie lange aufgehoben waren, ganz verschiedene Spannungen, so erhielten Landolt und ich für Essigsäure, Dronke und ich[2]) für Alkohol und Aether zum Theil beträchtlich andere Zahlen wie Regnault. Man wird deshalb aus obigen Zahlen schliessen dürfen, dass für homologe Flüssigkeiten in der Nähe des Siedepunktes das Dalton'sche Gesetz annähernd gültig ist.

## §. 71.

**Spannkraft der Dämpfe von Flüssigkeitsgemischen.** An die Frage nach der Spannkraft der Dämpfe der verschiedenen Flüssigkeiten schliesst sich sofort diejenige nach der Spannkraft der Dämpfe aus einem Gemische verschiedener Flüssigkeiten, deren jede Dämpfe aussendet. Man glaubte lange, dass sich in dieser Beziehung die Dämpfe, welche zugleich aus einem Gemische aufsteigen, wie die Gase verhalten, dass sie sich also wie diese mischen und dass die Spannung der gemischten Dämpfe gleich sei der Summe der Spannungen der einzelnen Dämpfe.

Magnus[3]) indess widerlegte diese Annahme, indem er zeigte, dass sie nur

1) *Regnault*, Mémoires de l'Acad. T. XXVI.

2) *Dronke*, Ueber die Spannkraft der Dämpfe aus Flüssigkeitsgemischen. Inauguraldissertation. Marburg 1862. *Wüllner*, Poggend. Ann. Bd. CXXIX.

3) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. XXXVIII.

für solche Flüssigkeiten gültig wäre, welche wie Wasser und Oel sich nicht mischen, welche also nur ein Gemenge bilden. Für mischbare Flüssigkeiten zeigte er, dass die Spannkraft der Dämpfe aus solchen Gemischen bedeutend kleiner ist, ja dass sie selbst die Spannkraft des Dampfes aus der flüchtigsten der beiden Flüssigkeiten nicht erreiche. So fand er, dass die Spannkraft des in einem Barometer enthaltenen Aetherdampfes sofort kleiner wurde, als er zu dem Aether im Barometer Alkohol treten liess, und dass die Spannkraft des Gemisches derjenigen des Alkohol sich immer mehr näherte, je mehr Alkohol hinzugefügt wurde.

Später hat Regnault[1]) die Frage wieder aufgenommen und die Resultate von Magnus bestätigt und erweitert. Er unterscheidet drei Arten von Gemischen, deren Verhalten ein verschiedenes ist. Die erste Art bilden die Gemenge zweier Flüssigkeiten, welche sich nicht mischen; die Spannkraft der Dämpfe aus solchen ist gleich der Summe der Spannkräfte der einzelnen Dämpfe, wie folgende Tabelle der Spannungen eines Gemenges von Wasser und Schwefelkohlenstoff zeigt.

| Temperatur | Spannkraft der Dämpfe | | | Summe der Spannkraft des Wass. u. Schw. | Unterschied |
|---|---|---|---|---|---|
| | des Gemenges | des Wassers | des Schwefelkohl. | | |
| ° C. | Mm. | Mm. | Mm. | Mm. | Mm. |
| 8,25 | 196,81 | 8,48 | 189,2 | 197,7 | 0,9 |
| 12,07 | 225,93 | 10,51 | 216,7 | 227,2 | 1,3 |
| 18,85 | 299,52 | 16,20 | 285,2 | 301,4 | 1,9 |
| 26,87 | 412,28 | 26,23 | 388,7 | 415,0 | 2,7 |
| 14,10 | 247,43 | 11,99 | 236,0 | 248,0 | 0,6 |
| 22,43 | 347,17 | 20,17 | 328,5 | 348,7 | 1,5 |
| 38,35 | 634,60 | 50,26 | 584,9 | 635,2 | 0,6 |
| 31,80 | 498,74 | 34,96 | 464,8 | 499,8 | 1,1 |

Man sieht, wie die Spannkraft des Gemengdampfes nur sehr wenig von der Summe der einzelnen Spannkräfte verschieden ist. Gleiches zeigte sich bei Gemengen von Wasser und Chlorkohlenstoff und bei Wasser und Benzin. Die Spannkräfte des Gemenges fanden sich durchschnittlich nur um 1$^{mm}$ kleiner als die Summe der einzelnen.

Als Gemische der zweiten Art bezeichnet Regnault diejenigen, bei welchen die eine Flüssigkeit sich nur mit einer begrenzten Menge der andern mischt, wie Wasser und Aether. Für diese zeigt er an einem Gemische der beiden

1) *Regnault,* Comptes Rendus. XXXIX. Poggend. Ann. Bd. XCIII. Mémoires de l'Acad. T. XXVI.

letztern Flüssigkeiten, dass die Spannkraft des Dampfes diejenige des Dampfes der flüchtigern Flüssigkeit kaum erreicht

| Temperatur | Spannkraft des Gemenges | Wassers | Aethers |
|---|---|---|---|
| 15°,56 C. | 362,95 | 13,16 | 361,4 |
| 20°,40 | 440,32 | 17,83 | 440,0 |
| 26°,73 | 562,79 | 26,09 | 563,6 |
| 33°,08 | 710,02 | 27,58 | 711,6 |

Die Gemische der dritten Art sind solche, welche sich in allen Verhältnissen der einzelnen Flüssigkeiten darstellen lassen. Bei diesen zeigt sich die Einwirkung der Mischung auf die Dampfbildung in einem noch viel höhern Grade als bei den beiden ersten Arten der Gemische. Die Spannung der aus ihnen aufsteigenden Dämpfe ist immer kleiner als diejenige der flüchtigern, grösser als die der weniger flüchtigen Flüssigkeit, sie ist verschieden je nach dem Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandtheile, wie das schon aus den Versuchen von Magnus sich ergab. Aus einer grossen Zahl von Versuchen, die ich über die Spannungen von Gemischen aus Alkohol und Wasser, Alkohol und Aether angestellt und aus einigen Versuchen Regnault's[1]) ergab sich[2]), dass bei diesen Gemischen die Spannung des Gemengdampfes zur Summe der Spannungen der Dämpfe der Bestandtheile in einem nahezu constanten Verhältnisse steht. Diese Constanz ist vollständig, sobald die Gewichtsmengen, in welchen die Flüssigkeiten gemischt sind, nahezu gleich sind; bei starkem Ueberwiegen des einen Bestandtheiles kann dieser Quotient mit steigender Temperatur entweder etwas zunehmen oder etwas abnehmen. Folgende kleine Tabelle zeigt den Verlauf bei einigen Alkohol-Wassermischungen.

| Temperatur | Dampfspannung des Wassers $S_1$ | Alkohols $S_2$ | Gemisches 1 Wass. 8 Alk. $T_1$ | Gemisches 1 Wass. 1 Alk. $T_2$ | Gemisches 1 Wass. ½ Alk. $T_3$ | $\frac{T_1}{S_1+S_2}$ | $\frac{T_2}{S_1+S_2}$ | $\frac{T_3}{S_1+S_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ° C. | Mm. | Mm. | Mm. | Mm. | Mm. | | | |
| 11,8 | 10,32 | 29,75 | 28,00 | 23,90 | 21,00 | 0,699 | 0,597 | 0,520 |
| 20,5 | 17,93 | 49,05 | 46,08 | 39,26 | 35,41 | 0,686 | 0,587 | 0,528 |
| 30,4 | 32,27 | 84,10 | 79,25 | 68,76 | 62,00 | 0,681 | 0,591 | 0,533 |
| 40,0 | 54,90 | 137,00 | 130,16 | 116,75 | 103,25 | 0,677 | 0,599 | 0,530 |
| 50,5 | 94,31 | 225,00 | 216,78 | 189,86 | 173,98 | 0,677 | 0,595 | 0,545 |
| 60,3 | 151,25 | 354,68 | 342,35 | 300,75 | 277,38 | 0,676 | 0,594 | 0,547 |
| 70,0 | 234,12 | 543,10 | 526,25 | 463,55 | 376,45 | 0,677 | 0,595 | 0,541 |
| 80,4 | 360,49 | 824,86 | 800,76 | 705,67 | 642,81 | 0,675 | 0,595 | 0,542 |
| 81,7 | 380,63 | 873,81 | 849,07 | 747,73 | 760,00 | 0,677 | 0,596 | 0,544 |

1) *Regnault,* Mémoires de l'Acad. T. XXVI.
2) *Wüllner,* Poggend. Ann. Bd. CXXIX.

Wie man sieht, ist das Verhältniss für das Gemische aus gleichen Gewichtsmengen der beiden Bestandtheile unzweifelhaft constant, während für das erste eine sehr geringe Abnahme, für das letzte eine sehr geringe Zunahme mit steigender Temperatur stattfindet. Dass es ähnlich bei den Schwefeläther-Alkoholgemischen sich verhält, zeigt folgende Tabelle. Die Zahlen sind sämmtlich direkt und gleichzeitig beobachtet mit dem p. 560 beschriebenen Apparate.

| Temperatur | Dampfspannung des | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Aethers $S_1$ | Alkohols $S_2$ | Gemisches 1 Aether 1 Alk. $T_1$ | Gemisches 1 Aether ¼ Alk. $T_2$ | $\frac{T_1}{S_1+S_2}$ | $\frac{T_2}{S_1+S_2}$ |
| ° C. | Mm. | Mm. | Mm. | | | |
| 7,2 | 264,7 | 24,37 | 183,0 | 231,6 | 0,633 | 0,800 |
| 10,3 | 301,5 | 28,00 | 207,0 | 262,1 | 0,628 | 0,797 |
| 13,6 | 340,0 | 32,60 | 235,8 | 296,5 | 0,632 | 0,796 |
| 16,2 | 379,2 | 38,25 | 261,6 | 329,9 | 0,626 | 0,790 |
| 18,6 | 413,3 | 44,33 | 283,8 | 358,1 | 0,620 | 0,783 |
| 21,1 | 465,5 | 52,40 | 322,5 | 401,2 | 0,623 | 0,780 |
| 23,2 | 503,2 | 57,20 | 353,8 | 435,3 | 0,630 | 0,783 |
| 25,5 | 553,0 | 66,25 | 392,7 | 478,0 | 0,632 | 0,776 |
| 28,0 | 604,1 | 74,90 | — | 527,1 | — | 0,776 |
| 34,6 | 767,4 | 104,20 | — | 675,3 | — | 0,774 |

Auch hier ist für das erste Gemisch das Verhältniss constant, für das zweite nimmt es mit steigender Temperatur etwas ab. Es muss weitern Untersuchungen vorbehalten bleiben, zu entscheiden, von welchen Umständen, ausser dem Mengenverhältnisse es abhängig ist, wann das Verhältniss wächst, wann es abnimmt.

## §. 72.

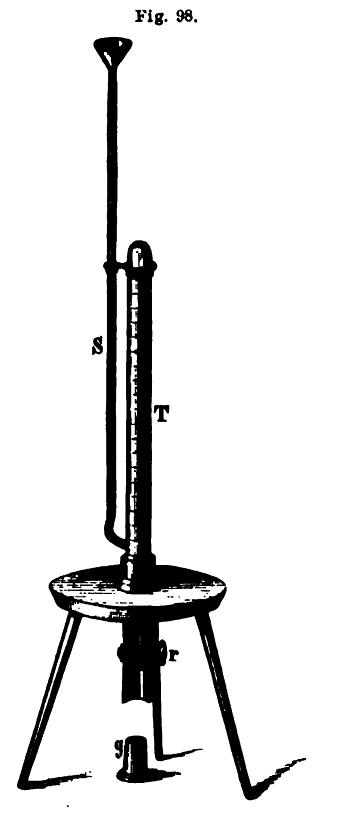
**Spannkraft der Dämpfe in mit Gasen erfüllten Räumen.** Bisher haben wir bei der Untersuchung der Spannkraft der Dämpfe stets vorausgesetzt, dass sich die Dämpfe in einem luftleeren Raume, im Vacuum des Barometers erzeugten; es fragt sich daher jetzt noch, ob die Spannung dieselbe ist, wenn die Dämpfe in Räumen erzeugt werden, welche mit Gasen angefüllt sind. Der Erste, welcher diese Frage untersuchte, war Dalton [1]), welcher in einem Apparate, welcher dem von Ure zur Messung der Spannkräfte angewandten ähnlich war, in den geschlossenen Schenkel des Heberbarometers erst Luft brachte, deren Elasticität bestimmte, und dann in den mit Luft gefüllten Raum eine Quantität Flüssigkeit einführte. Eine Messung der Spannung

1) *Dalton,* Gilbert's Ann. Bd. XV.

tzt in dem Barometer vorhandenen Gemenges von Luft und Dampf führte ı dem Satze, dass die Spannung der Dämpfe in mit Luft erfüllten Räumen ıigen im Vacuum genau gleich ist, dass die Spannung des Gemenges aus und Dampf einfach gleich ist der Summe der Spannungen der Luft und ampfes, jede bei gleicher Temperatur für sich genommen. Ein Gemenge asen und Dämpfen würde sich demnach ebenso verhalten, wie ein Ge- e zweier Gase, oder ein Gemenge von Dämpfen zweier nicht mischbarer igkeiten.

Man kann diesen Satz leicht mit Hülfe des von Magnus verbesserten ussac'schen Spannungsmessers für mit Gasen gemischte Dämpfe nach- n[1]). Die Einrichtung desselben ist folgende (Fig. 98). Ein ziemlich s, calibrirtes und in gleiche Raumtheile ge- es Rohr $T$, welches oben zugeschmolzen st nahe an seinem untern offenen Ende an Röhre $S$ angeschmolzen, welche ungefähr chten Durchmesser und 45 Cm. Länge hat. Rohr $T$ ist in einer eisernen; auf ihrer n Seite mit einem Schraubengewinde ver- en Hülse eingekittet, mit welcher es auf uss des Apparates aufgeschraubt wird. Die e Hülse setzt sich nach unten in einer, et- rösser gezeichneten, Röhre fort, welche an Stelle einen stählernen Hahn $r$ hat. Unter- les Hahnes besitzt die Röhre eine konische iterung, in welche ein kleines eisernes, oben s Gefäss $g$ genau einpasst.

Fig. 98.




Zu den Versuchen füllt man nun das Rohr $T$ ähr zur Hälfte mit Quecksilber, schliesst Hahn $r$, kehrt es um und schraubt es in den ein. Man bewirkt dann durch Nachgiessen twas Quecksilber in das Rohr $S$, dass das ksilber in beiden Röhren gleich hoch steht, also die Hälfte des Rohres $T$ ungefähr mit unter dem Drucke der Atmosphäre angefüllt nd beobachtet den Theilstrich, an welchem ueckslber in dem Rohre $T$ steht. Darauf dann das eiserne Gefäss $g$ mit Aether ge- so dass derselbe in Form einer Kuppe über dem Gefässrande hervorsteht, n die konische Erweiterung der unter dem Rohre $T$ befindlichen Hülse setzt. Oeffnet man dann den Hahn $r$ und neigt den Apparat ein wenig, so etwas Quecksilber in das Gefäss und statt dessen steigt der Aether in

[1]) *Gay-Lussac* und *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. XXVII.

dem Rohre $T$ über das Quecksilber auf. Nun wird der Hahn $r$ geschlossen. Der Aether in dem Rohre $T$ verdampft und man sieht, wie das Quecksilber in demselben hinabgedrückt wird. Durch Nachgiessen von Quecksilber in das enge Rohr $S$ bewirkt man dann, dass die Oberfläche des Aethers in dem Rohre $T$ jetzt genau an dem Theilstriche steht, an welchem bei dem Beginne des Versuches das Quecksilber stand, so dass die Luft und der in ihr befindliche Dampf jetzt genau denselben Raum einnehmen, welchen vor dem Einbringen des Aethers die Luft allein einnahm. Der Druck der eingeschlossenen Luf ist dann wieder gleich dem der äusseren Atmosphäre; zu demjenigen der Luft kommt dann aber in dem Rohre $T$ noch derjenige des gebildeten Aetherdampfes. Deshalb steht in dem Rohre $S$ jetzt auch das Quecksilber höher als in $T$, und die Messung der Höhendifferenz ergibt, dass der Druck des Aetherdampfes gleich demjenigen ist, welchen er zeigen würde, wenn er bei gleicher Temperatur im leeren Raume gebildet wäre.

Indessen ist dieser Apparat zu genauen Messungen nicht geeignet, und der Versuch lässt es deshalb unentschieden, ob nicht doch kleine Unterschiede zwischen der Spannung der Dämpfe in Gasen und im leeren Raume vorhanden sind. Regnault nahm deshalb diese Frage wieder auf[1]), und bestimmte mit dem früher (Fig. 94) beschriebenen Apparat durch genaue Messungen die Spannkraft der Dämpfe, wenn der Ballon $A$, anstatt möglichst luftleer gepumpt zu sein, mit Luft oder mit Gasen gefüllt war. Der Apparat war nur in so weit abgeändert, dass der Ballon $A$ mit dem Quecksilbermanometer $mn$ (Fig. 95), anstatt mit dem Barometerrohre $h$ in Verbindung stand, und dass die Spannung des Gemenges von Gas und Dampf durch die Höhendifferenz der Quecksilbersäulen in den beiden Röhren des Manometers bestimmt wurde. Zunächst wurde nun wieder in den Ballon $A$ ein mit Wasser gefülltes zugeschmolzenes Kügelchen gelegt, dann der Ballon mit trockner Luft unter dem Drucke einer Atmosphäre gefüllt, geschlossen, und dann das Kügelchen durch Erhitzen gesprengt. Durch Nachfüllen von Quecksilber im offenen Schenkel wurde dann in dem mit dem Ballon gemeinschaftenden Schenkel das Quecksilber immer auf derselben Höhe und so der Raum der abgesperrten Luft immer constant erhalten. Die in dem offenen Schenkel über dem Niveau des Quecksilbers im geschlossenen Schenkel gehobene Quecksilbersäule gab dann, wie bei dem Apparate von Gay-Lussac, die Spannung der in dem Ballon $A$ gebildeten Dämpfe.

Regnault fand nun bei diesen Versuchen, dass die Spannkraft der Dämpfe in den Gasen stets etwas kleiner war als im luftleeren Raume, wie z. B. folgende aus einer Beobachtungsreihe entnommene Zahlen zeigen, welche er zur Bestimmung der Spannkraft des Wasserdampfes in Stickgas anstellte.

---

1) *Regnault,* Annales de chim. et de phys. III. Sér. T. XV. Poggend. Ann. Bd. LXV.

| Temperatur | Spannung im | | Unterschied | Temperatur | Spannung im | | Unterschied |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Stickgas | Vacuum | | | Stickgas | Vacuum | |
| ° C. | Mm. | Mm. | Mm. | ° C. | Mm. | Mm. | Mm. |
| 0,00 | 4,31 | 4,60 | — 0,29 | 5,27 | 5,99 | 6,66 | — 0,67 |
| 0,00 | 4,43 | 4,60 | — 0,17 | 5,27 | 5,96 | 6,66 | — 0,70 |
| 0,00 | 4,44 | 4,60 | — 0,16 | 13,12 | 10,58 | 11,25 | — 0,67 |
| 16,49 | 13,29 | 13,96 | — 0,67 | 13,16 | 10,67 | 11,30 | — 0,63 |
| 16,50 | 13,36 | 13,98 | — 0,62 | 21,46 | 18,65 | 19,03 | — 0,38 |
| 15,71 | 11,64 | 13,29 | — 0,65 | 21,46 | 18,61 | 19,03 | — 0,42 |
| 15,75 | 12,72 | 13,33 | — 0,61 | 28,92 | 28,96 | 29,65 | — 0,69 |
| 12,87 | 10,26 | 11,07 | — 0,81 | 28,90 | 28,81 | 29,61 | — 0,80 |
| 12,89 | 10,35 | 11,08 | — 0,73 | 32,50 | 35,92 | 36,38 | — 0,46 |
| 8,56 | 7,67 | 8,33 | — 0,66 | 32,53 | 36,01 | 36,45 | — 0,44 |
| 8,59 | 7,74 | 8,34 | — 0,60 | | | | |

Wenn hiernach die Unterschiede auch nur sehr klein sind, so spricht die Beständigkeit derselben doch dafür, dass die Spannung des Dampfes im Vacuum etwas grösser ist als in Gasen. Später angestellte Versuche mit Aether, Benzin und Schwefelkohlenstoff[1]) bestätigten dieses Resultat, es zeigten sich um so grössere Unterschiede, je flüchtiger die angewandte Flüssigkeit war, beim Aether bis zu 36$^{mm}$ in einer Temperatur von 29°,3.

Regnault glaubt indess nicht, dass diese Versuche das Dalton'sche Gesetz widerlegen, sondern dass der Grund der Verringerung der Spannkraft in der Fähigkeit der Gefässwände liege, Dampf an ihrer Oberfläche zu verdichten, verbunden mit der Verzögerung, welche die Bildung des Dampfes in mit Luft erfüllten Räumen erfährt. Befindet sich in einem Gefässe Flüssigkeit, so entsendet sie Dämpfe, bis die Spannung derjenigen im Maximum gleich ist; allein die Wände verdichten immer eine Quantität dieses Dampfes in Folge der Molekularanziehung, und bewirken so eine Verminderung der Spannkraft. Im leeren Raum wird der fortgenommene Dampf durch die ungehinderte Verdunstung aus der Flüssigkeit sofort wieder ersetzt; im lufterfüllten Raum jedoch nur allmählich, deshalb wird dort die Spannkraft in der That kleiner. Dass sie dauernd kleiner bleibt, hat seinen Grund darin, dass an den Wänden die niedergeschlagene Flüssigkeitsschicht in Folge der Schwere herabrinnt, die Wände also immerfort wieder neue Dämpfe verdichten, sobald die Spannung derselben wieder zugenommen hat.

Für die Richtigkeit dieser Erklärung spricht die von Regnault bei seinen Versuchen mit Aether nachgewiesene Thatsache, dass in mit Luft, Wasserstoff oder Kohlensäure erfüllten Räumen die Dämpfe nicht im Maximum der Spann-

1) *Regnault,* Mémoires de l'Acad. T. XXVI. p. 683 ff. Poggend. Ann. Bd. XCIII.

kraft sind; eine Compression derselben bewirkt eine Zunahme der Spannung, und selbst wenn der Dampf an den Röhrenwänden beginnt sich niederzuschlagen, nimmt die Spannung noch zu, bis die Wände mit einer dicken Flüssigkeitsschicht bedeckt sind. Dann ist die Spannung der Dämpfe derjenigen im Vacuum fast gleich, aber nur auf kurze Zeit, da die Flüssigkeit immer wieder von den Wänden herabrinnt.

Bei den nicht sehr flüchtigen Substanzen indess, wie beim Wasser, ist der Unterschied immer so klein, dass er vernachlässigt werden darf, so dass man die Spannkraft der Wasserdämpfe in mit Luft erfüllten Räumen derjenigen im leeren Raume gleich setzen darf.

Der Einfluss der Adhäsion des Dampfes an den Wänden auf die Spannkraft des Dampfes zeigt sich bei einigen Dämpfen, nach Versuchen von Herwig[1]) auch dann, wenn die Dämpfe in einem fast luftleeren Raume erzeugt werden. Herwig brachte in später zu beschreibender Weise in einen Dampfraum von variabler Grösse sehr kleine Mengen Flüssigkeit, so dass, so lange der Dampfraum eine gewisse Grösse überschritt, derselbe nicht mehr mit gesättigtem Dampfe erfüllt war. Durch Veränderung der Grösse des von dem Dampfe erfüllten Raumes konnte man dann bewirken, dass derselbe mit Dampf gesättigt war, was man daran erkannte, dass der Dampf das Maximum der Spannkraft zeigte, oder dass sich die Wände des Raumes mit einer Flüssigkeitsschicht in Form eines zarten Hauches bedeckten. Bei einer Anzahl Flüssigkeiten, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff nahm beim Auftreten dieses Hauches der Dampf auch sofort das Maximum der Spannung an, bei andern, wie Wasser und Aether, bildete sich ein deutlicher Hauch, noch ehe das Maximum der Spannung erreicht war, welches erst bei weiterer Compression eintrat. So wurden bei Aether unter andern folgende Beobachtungen gemacht.

| Temper. 6°,1 | | Temper. 25° | | Temper. 35° | |
|---|---|---|---|---|---|
| Vol. d. Dampfes | Spannung | Vol. d. Dampfes | Spannung | Vol. d. Dampfes | Spannung |
| 69,9 | 234,97 | 33,45 | 517,42 | 23,37 | 755,38 |
| 28,98 | 240,12 | 23,89 | 524,76 | 8,33 | 769,73 |
| 6,33 | 242,67 | 7,63 | 530,16 | | |

In allen Fällen zeigte sich bei dem grössten Volumen schon ein deutlicher Beschlag. Aehnlich war es beim Wasser; bei diesem liess sich constatiren, dass die Adhäsion mit steigender Temperatur beträchtlich abnahm. So erhielt Herwig bei Wasser unter andern folgende Beobachtungen.

| Temper. 40° | | Temper. 69°,8 | | Temper. 95° | |
|---|---|---|---|---|---|
| Vol. d. Dampfes | Spannung | Vol. d. Dampfes | Spannung | Vol. d. Dampfes | Spannung |
| 88,76 | 48,27 | 83,2 | 229,35 | 48,48 | 629,16 |
| 41,03 | 53,34 | 48 | 230,19 | 28,93 | 629,59 |
| 9,94 | 54,90 | 17,1 | 230,27 | | |

1) *Herwig*, Poggend. Ann. Bd. CXXXVII. p. 592 ff.

Wie man sieht, ist in den höhern Temperaturen die Zunahme der Spannung nach Bildung des Beschlages nur mehr viel unbedeutender. Es stimmt das mit der schon im ersten Bande mitgetheilten Erfahrung, dass in höhern Temperaturen die Adhäsion der Gase und Dämpfe an festen Körpern beträchtlich kleiner wird.

## §. 73.

**Wärmeverbrauch beim Verdampfen.** Bei der Ueberführung der Flüssigkeiten aus dem zweiten in den dritten Aggregatzustand wird innere und äussere Arbeit geleistet, es muss deshalb ein dieser zu leistenden Arbeit entsprechender Verbrauch von Wärme stattfinden. Abgesehen von der möglichen Verschiedenheit der innern Arbeit, welche bei der Ueberführung der Flüssigkeiten in Dampf bei verschiedenen Temperaturen stattfinden kann, kann jedenfalls die äussere Arbeit bei Herstellung einer gewissen Menge gesättigten Dampfes von bestimmter Temperatur je nach dem Wege der Ueberführung der Flüssigkeit in die Dampfform sehr verschieden sein. So kann man z. B., um die Gewichtseinheit gesättigten Wasserdampfes von der Temperatur $100^0$ zu erhalten, entweder so verfahren, dass man die Gewichtseinheit Wasser bei dem constanten Druck der Atmosphäre erhitzt bis zur Temperatur $100^0$ und dann unter diesem constanten Drucke sieden lässt; oder man erwärmt zunächst das Wasser bis zur Temperatur $50^0$, lässt es bei dieser unter dem dieser Temperatur entsprechenden Drucke sieden, erwärmt den Dampf auf $100^0$ und comprimirt dann denselben so weit, bis er gerade gesättigt ist, während man gleichzeitig dafür sorgt, dass die Temperatur des Dampfes constant $100^0$ bleibt. In beiden Fällen ist die Gewichtseinheit Wasser von $50^0$ in gesättigten Dampf von $100^0$ verwandelt worden. Die dabei zu äusserer Arbeit verwandte Wärmemenge ist indess in beiden Fällen verschieden. Um deshalb die Frage beantworten zu können, welche Wärmemenge erforderlich ist, um die Gewichtseinheit gesättigten Dampfes bei einer gewissen Temperatur zu erzeugen, muss der Weg angegeben werden, auf welchem dieser Dampf erzeugt werden soll.

Der einfachste Weg ist nun der, dass man die Flüssigkeit unter dem der gegebenen Temperatur entsprechenden constanten Drucke sieden lässt. Die in dem Falle zur Ueberführung der Gewichtseinheit Flüssigkeit in Dampf von derselben Temperatur erforderliche Wärmemenge bezeichnete man früher als die latente Wärme des Dampfes, wir wollen sie entsprechend der für die Schmelzwärme gewählten Bezeichnung, nach dem Vorgange von Clausius, Verdampfungswärme nennen. Die Verdampfungswärme umfasst also sowohl die zur innern als die zur äussern Arbeit erforderliche Wärme, wenn bei einer bestimmten Temperatur unter constantem der Maximalspannung des Dampfes für diese Temperatur entsprechendem Drucke die Gewichtseinheit Flüssigkeit in Dampf derselben Temperatur verwandelt wird.

Zur Bestimmung der Verdampfungswärme sind der Natur der Sache nach

zwei Wege möglich, entweder man verdampft in einem Calorimeter eine bestimmte Quantität Flüssigkeit und beobachtet die Wärmemenge, welche dabei dem Calorimeter entzogen wird, oder man leitet in ein Calorimeter eine gewisse Quantität gesättigter Dämpfe, lässt dieselben sich dort condensiren und die entstandene Flüssigkeit bis zur Temperatur des Calorimeters abkühlen. Beide Methoden sind zur Bestimmung der Verdampfungswärmen benutzt worden, vorzugsweise die letztere. Bezeichnen wir bei derselben die Gewichtsmenge der in dem Calorimeter condensirten Dämpfe mit $m$, die Verdampfungswärme mit $\lambda$, die specifische Wärme der gebildeten Flüssigkeit mit $c$, die Siedetemperatur der Flüssigkeit mit $T$, die Anfangstemperatur des Calorimeters mit $\tau$, die Endtemperatur mit $t$ und den Wasserwerth des Calorimeters mit $M$, so ergibt sich die Verdampfungswärme aus der Gleichung

$$m \cdot \lambda + m\, c\, (T - t) = M\, (t - \tau)$$

$$\lambda = \frac{M\, (t - \tau) - m\, c\, (T - t)}{m},$$

wie sich unmittelbar daraus ergibt, dass von den Dämpfen an das Calorimeter zunächst die Verdampfungswärme und dann jene Wärme abgegeben ist, welche die Flüssigkeit bei ihrer Siedetemperatur mehr enthält als bei der schliesslichen Temperatur des Calorimeters.

Nach dieser Methode sind vorzugsweise jene vielfachen Versuche angestellt, welche es sich zur Aufgabe machten, die Verdampfungswärmen bei der dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre entsprechenden Siedetemperatur zu bestimmen. Nur die ersten Versuche von Black, gleich nach der Entdeckung der Thatsache, dass zum Verdampfen Wärme verbraucht wird, wurden nach einer andern Methode angestellt, die indess mehr dazu geeignet war, die Thatsache des Wärmeverbrauchs zu constatiren, als die Verdampfungswärme zu messen. Es wurde nämlich ein kleines eisernes Gefäss mit Wasser auf einen möglichst gleichmässig brennenden Ofen gestellt, und dann die Zeit beobachtet, in welcher das Wasser des Gefässes auf 100° stieg, und jene, in welcher das Wasser verdampfte. Mit der Annahme, dass in gleichen Zeiten aus dem Ofen gleiche Wärmemengen in das Gefäss hinübertraten, lässt sich dann die bei dem Verdampfen des Wassers verbrauchte Wärmemenge berechnen.

Alle übrigen Versuche sind nach der oben erwähnten Methode durchgeführt; sie unterscheiden sich nur durch Modifikationen in der Form der Calorimeter und durch mehr oder minder genaues Anbringen der bei den direkten Beobachtungsdaten zu berücksichtigenden Correctionen. Es wird gut sein, zur Beurtheilung der verschiedenen Versuche etwas näher auf dieselben einzugehen.

Zunächst ist es klar, dass bei diesen Versuchen alle jene Correctionen angebracht werden müssen, welche bei der Bestimmung der specifischen Wärme der Gase zu berücksichtigen sind; man muss also berücksichtigen, dass das Calorimeter durch Strahlung Wärme abgibt oder empfängt, je nach der Temperatur der Umgebung, und dass durch Leitung von dem Erwärmungsapparat

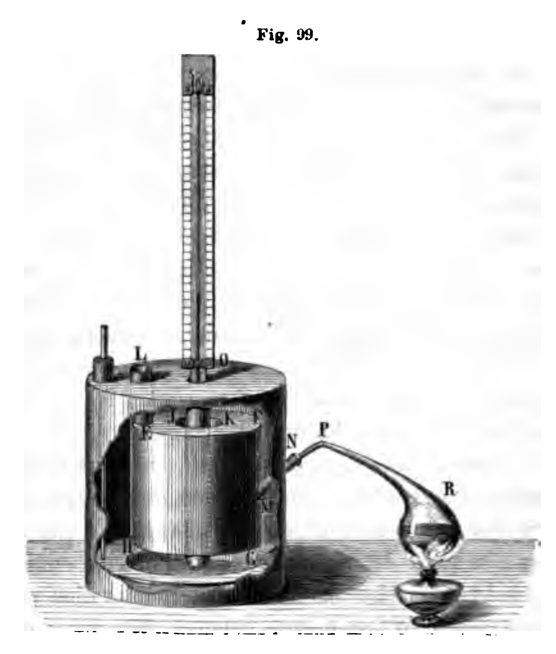
her demselben Wärme zugeführt wird. Letztere Wärmemenge kann nun, wie Brix nachweist, je nach der Anordnung der Versuche sehr verschieden sein, ja es ist selbst möglich, dass dem Calorimeter dadurch nicht nur keine Wärme zugeführt, sondern ihm noch welche entzogen wird. Es ist nämlich bei diesen Versuchen, bei welchen gesättigte Dämpfe in das Calorimeter geleitet und dort condensirt werden, nothwendig, dass das Zuleitungsrohr der Dämpfe an einer Stelle ein scharfes Knie habe, so dass die Dämpfe auf ihrem Wege vom Gefässe, in welchem sie erzeugt werden, zum Calorimeter erst aufsteigen und dann sich wieder senken. In der Zuleitungsröhre tritt nämlich, ausser bei besondern nachher zu besprechenden Vorsichtsmaassregeln, stets eine theilweise Condensation der Dämpfe ein. Die dadurch entstandene Flüssigkeit darf nun nicht in das Calorimeter kommen, da sie die Verdampfungswärme nicht an das Calorimeter abgibt, sie muss vielmehr, besonders wenn man das Gewicht der dem Versuche unterworfenen Dämpfe aus dem Gewichtsverluste des Siedegefässes bestimmt, in letzteres zurückfliessen. Je nach der Stelle nun, an welcher sich das Knie befindet, kann das Zuleitungsrohr dem Calorimeter Wärme zuführen oder ihm entziehen. Ist nämlich das Knie im Innern des Calorimeters, oder gerade an der Eintrittsstelle der Röhre in dasselbe, so wird auch ein Theil der Wärme, welche durch die in dem aufsteigenden Schenkel sich niederschlagenden Dämpfe frei wird, dem Calorimeter zugeführt, theils unmittelbar, wenn das Knie im Innern, theils durch Leitung, in demselben Falle, und wenn das Knie gerade an der Grenze oder in deren unmittelbarer Nähe ist. Ist dagegen das Knie weiter von dem Calorimeter entfernt, so schlägt sich ausserhalb des Calorimeters ein Theil des Dampfes nieder und gibt seine Wärme an die Röhrenwände ab, welcher nachher als in dem Calorimeter niedergeschlagen betrachtet wird. Von dieser Wärmemenge gelangt aber nur ein Theil durch Leitung der Röhrenwände in das Calorimeter, ein anderer bleibt in der Röhre, ein dritter geht durch Strahlung verloren. An welcher Stelle das Knie am besten angebracht wird, um diese verschiedenen Einflüsse möglichst zu compensiren, das hängt wesentlich von der Beschaffenheit der Apparate ab, und kann nur durch den Versuch in einem speciellen Falle bestimmt werden.

Wie nun Brix[1]) in der Einleitung seiner Arbeit über die Verdampfungswärme einer Anzahl bei der Siedetemperatur unter atmosphärischem Drucke gesättigter Dämpfe nachweist, ist die Unsicherheit in den von frühern Forschern, so namentlich von Watt[2]), Southern[3]), Rumford[4]), Ure[5]) erhaltenen Resultaten einer mangelhaften Berücksichtigung der erwähnten Correctionen

1) *Brix,* Poggend. Ann. Bd. LV.
2) *Watt,* Artikel Steam in Robison's mechanical Philosophy. edit. Brewster. T. II.
3) *Southern* und *Crighton* ebendort.
4) *Rumford,* Nicholson Journal. Jahrgang 1812. Gilbert's Ann. Bd. XLV.
5) *Ure,* Philosophical Transactions for t. y. 1818.

zuzuschreiben. Die Versuche von Despretz[1]) sind denjenigen von Brix ganz ähnlich, letztere haben nur den Vorzug, dass durch Rührapparate für gleichmässige Erwärmung des Calorimeters gesorgt wurde. Es wird daher hinreichend sein, die Versuche von Brix genauer zu betrachten. Den von demselben angewandten Apparat zeigt Fig. 99. Als Calorimeter diente ein Cylinder von dünnem Messingblech, welcher eine Basis von ungefähr 10 Centim. Durchmesser besass. In demselben fand sich als Kühlapparat ein ringförmiges Hohlgefäss *EFGHJK*. In dasselbe trat durch die Röhre *MN* der in der kleinen Retorte *R* erzeugte Dampf. Der aus dem Calorimeter hervorragende Theil der Röhre *N* war so stark gearbeitet, dass ein an den umgebogenen Hals der Retorte befestigter Ring darin eingeschlossen werden konnte, und dass allein dadurch die Retorte ohne weitere Unterstützung getragen wurde.

Fig. 99.




Aus der Kühlvorlage trat ausserdem die Röhre *L* hervor, welche über den Deckel des Calorimeters hervorreichte, damit das Innere des Kühlapparates mit der freien Luft communicirte, und die Flüssigkeit in der Retorte unter keinem höhern als dem atmosphärischen Drucke siedete. Das Calorimeter wurde dann mit einer gewogenen Quantität Wasser angefüllt, so dass die Kühlvorlage rings davon umgeben war. Um die Temperatur des Wassers überall gleichmässig zu machen, wurde ein ringförmiger Rührer während der Dauer der Versuche in demselben stetig auf- und abgeführt.

Die Temperatur des Wassers wurde durch ein Thermometer mit cylindrischem Gefäss bestimmt, welches durch die Oeffnung *O* in der Mitte des Deckels so in das Calorimeter eingesenkt war, dass das Gefäss des Thermometers sich gerade in der Mitte der ringförmigen Kühlvorlage befand.

Bei den Versuchen ruhte der Apparat auf drei hölzernen Füsschen, welche ihn in wenig Punkten berührten; gegen die vom Beobachter, sowie von der Retorte ausstrahlende Wärme war er durch mehrere Schirme geschützt. Die

1) *Despretz,* Traité de physique und Ann. de chim. et de phys. T. XXIV.

Gewichtsmenge des Dampfes, welche dem Versuche unterworfen wurde, bestimmte Brix durch die Gewichtsabnahme der Retorte. Die Temperatur des Calorimeters wurde zuerst beobachtet, wenn die Flüssigkeit in der Retorte anfing zu sieden, die Dämpfe somit anfingen überzudestilliren; und dann von Minute zu Minute die Temperatur des Calorimeters aufgezeichnet, bis nach Beendigung des Einleitens von Dämpfen die Temperatur ihren höchsten Stand erreicht hatte. Das Einleiten des Dampfes wurde durch Fortnahme der Flamme unter der Retorte und dadurch unterbrochen, dass der Hals der Retorte abgekühlt wurde. Der Versuch dauerte jedesmal 2 bis 5 Minuten.

Wie man sieht, fand es Brix zweckmässig, das Knie $P$ in der Zuleitungsröhre ausserhalb des Calorimeters und nahe bei demselben anzubringen; auf diese Weise wurde dem Calorimeter weniger Wärme zugeführt, als es bei der oben aufgestellten Gleichung angenommen wird, der aus der letztern gefundene Werth von $\lambda$ ist demnach zu klein. Bezeichnen wir den aus der Temperaturerhöhung des Calorimeters mit Berücksichtigung der von demselben ausgestrahlten Wärme gefundenen Werth der Verdampfungswärme mit $\lambda'$ und die von dem Dampfe der Röhre abgegebene Wärme mit $w$, so wird die wahre Verdampfungswärme

$$\lambda = \lambda' + \frac{w}{m}.$$

Um nun die Correction $w$ zu bestimmen, suchte Brix aus dem bekannten Gewicht des Röhrenstückes bis zur Biegung und der specifischen Wärme des Glases die Wärmemenge zu berechnen, welche erfordert wurde, das Röhrenstück bis zur Siedetemperatur der Flüssigkeit zu erwärmen, und welche weiter nothwendig war, um während der Dauer des Versuches das Röhrenstück auf dieser Temperatur zu erhalten, indem die Temperatur der Röhre nur wenig von dieser Temperatur entfernt war. Aus diesen beiden Wärmemengen setzt sich nämlich die Wärmemenge $w$ zusammen.

In Bezug auf die Art dieser Berechnung müssen wir auf die Abhandlung von Brix verweisen; es sei nur noch erwähnt, dass das schliessliche Resultat von $\lambda$ aus 6 Versuchen erhalten und nach der sogenannten Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurde.

Die von Brix erhaltenen Resultate sind folgende:

| Name der Flüssigkeiten | Verdampfungswärme nach Brix | nach Despretz. |
|---|---|---|
| Wasser | 550 | 540 |
| Alkohol | 210 | 206,6 |
| Schwefeläther | 89,96 | 90,7 |
| Terpentinöl | 74,04 | 76,75 |
| Citronenöl | 79,81 | —. |

Die Resultate von Brix und Despretz sind also fast genau dieselben.

Auch Regnault hat nach genau derselben Methode für eine Anzahl Flüssigkeiten die Verdampfungswärme für die Siedetemperatur unter gewöhnlichem

Luftdrucke bestimmt[1]). Folgende Tabelle enthält die von Regnault gefundenen Werthe der Verdampfungswärmen.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Amylalkohol | $\lambda$ = 204,03 | Brom | $\lambda$ = 49,77 |
| Terpentinöl | 134,85 | Zinnchlorid | 45,14 |
| Citronenöl | 156,00 | Arsenchlorür | 67,73 |
| Steinöl | 189,81 | Phosphorchlorür | 65,24 |
| Chloräthyl | 95,02 | Essigäther | 145,69. |
| Jodäthyl | 57,30 | | |

Die bisher angeführten Untersuchungen über die Verdampfungswärme beschränkten sich darauf, jene der unter dem Drucke der Atmosphäre gesättigten Dämpfe zu bestimmen. Daran schliesst sich die Frage, welche Wärmemenge verbraucht wird, wenn dieselbe Gewichtsmenge der Dämpfe unter andern als dem Drucke der Atmosphäre erzeugt wird. Mit dieser Frage haben sich vorzugsweise Watt, Southern und in neuerer Zeit Regnault beschäftigt. Watt[2]) stellte über die Verdampfungswärme des Wassers von andern als unter dem Drucke der Atmosphäre siedenden Dämpfen einen Versuch an, indem er Wasser unter dem Drucke von ungefähr $^1/_3$ Atmosphäre zum Sieden brachte, und die Dämpfe in einem Calorimeter sich condensiren liess. Er fand bei einer Temperatur der Dämpfe von 63⁰ die Verdampfungswäme derselben gleich 559, d. h. um ein Kilogr. Wasser bei 63⁰ in gesättigten Dampf von 63⁰ C. zu verwandeln, bedarf es 559 Wärmeeinheiten, um demnach ein Kilogramm Wasser von 0⁰ in Dampf, welcher bei 63⁰ C. gesättigt ist, zu verwandeln, bedarf es 559 + 63 = 622 Wärmeeinheiten. Bei den früher erwähnten Versuchen über die Verdampfungswärme der bei 100⁰ gesättigten Dämpfe hatte Watt dieselbe gleich 524 gefunden. Um ein Kilogramm Wasser von 0⁰ in bei 100⁰ gesättigten Dampf zu verwandeln, bedarf es hiernach 524 + 100 = 624 Wärmeeinheiten. Diese beiden von Watt gefundenen Zahlen für die Wärmemenge, welche erfordert wird, um ein 1 Kilogr. Wasser in bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Dampf zu verwandeln, sind sich merklich gleich. Watt schloss daher, dass die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um ein Kilogr. Wasser in gesättigten Dampf zu verwandeln, immer dieselbe sei, bei welcher Temperatur auch der Dampf gesättigt sei. Dieses unter dem Namen des Watt'schen bekannte Gesetz wird auch häufig so ausgesprochen, dass die Summe der latenten und der fühlbaren Wärme, oder nach der oben gewählten Benennung, dass die Summe der Verdampfungswärme und der fühlbaren Wärme gesättigter Dämpfe constant sei. Dabei ist dann immer angenommen, dass das Wasser bis zu einer bestimmten Temperatur erwärmt und bei dieser dann in gesättigten Dampf verwandelt sei. Diejenige Wärmemenge, welche dabei erforderlich ist, um das Wasser bis zu jener Temperatur zu erwärmen, wird als die fühlbare Wärme des Dampfes bezeichnet.

1) *Regnault*, Mémoires de l'Acad. T. XXVI. p. 911 etc.
2) *Watt* a. a. O.

Nach dem Watt'schen Gesetze würde also die Verdampfungswärme mit steigender Temperatur stetig abnehmen, und zwar, wenn wir die specifische Wärme des Wassers als constant voraussetzen, für jeden Grad Temperaturerhöhung um eine Wärmeeinheit. Bei 0° würde die Verdampfungswärme des bei 0° gesättigten Dampfes gleich 622, bei 50° gleich 572 und bei 100° gleich 522 sein.

Dem Watt'schen Gesetze wurde bald darauf ein anderes von Southern[1]) gegenübergestellt, welches mehr auf Versuche gegründet war. Nach demselben sollte die Verdampfungswärme der gesättigten Dämpfe bei allen Temperaturen constant und zwar ungefähr gleich 523, gleich dem von Watt für die bei 100° gesättigten Dämpfe gefundenen Werthe sein. Southern bestimmte in Verbindung mit Crighton die Verdampfungswärme der Dämpfe nach der vorhin beschriebenen Methode unter Drucken, welche weit höher waren als jene der Atmosphäre, sie fanden dieselbe gleich

523,3 bei einer Dampfspannung von $1016^{mm}$
523,3 „ „ „ „ 2032
527,7 „ „ „ „ 3048.

Nach dem Southern'schen Gesetze würde also die sogenannte Gesammtwärme des Dampfes, d. h. jene, welche erfordert wird, um ein Kilogr. Wasser von 0° in Dampf zu verwandeln, mit der Temperatur des Dampfes und zwar für jeden Grad um eine Wärmeeinheit zunehmen.

Nach Southern haben sich noch Clement und Desormes mit der Frage beschäftigt[2]). Sie leiteten aus einem grossen Dampfkessel eine bestimmte Gewichtsmenge gesättigten Dampf unter verschiedenen, aber stets höhern Drucken als jenem der Atmosphäre in ein grosses Calorimeter, und fanden, dass die gleiche Menge Dampf bei der Abkühlung auf dieselbe Temperatur stets dieselbe Wärmemenge abgab, welches auch die Temperatur des in das Calorimeter geleiteten Dampfes war. Sie bestätigten also das Watt'sche Gesetz.

Dieses wurde dann auch ziemlich allgemein in der Mechanik der Dampfmaschinen den Rechnungen zu Grunde gelegt, bis Regnault in einer ausgedehnten, mit musterhafter Genauigkeit durchgeführten Untersuchung zunächst für den Wasserdampf die Unrichtigkeit dieses sowohl als des Southern'schen Gesetzes nachwies[3]).

Die von Regnault angewandte Methode unterscheidet sich im Princip durchaus nicht von derjenigen, welche Brix angewandt hat, nur waren die einzelnen Theile der Apparate viel grossartiger ausgeführt und in den Gang der Versuche einige Vervollkommnungen eingeführt, welche den Zweck hatten,

1) *Southern* a. a. O.

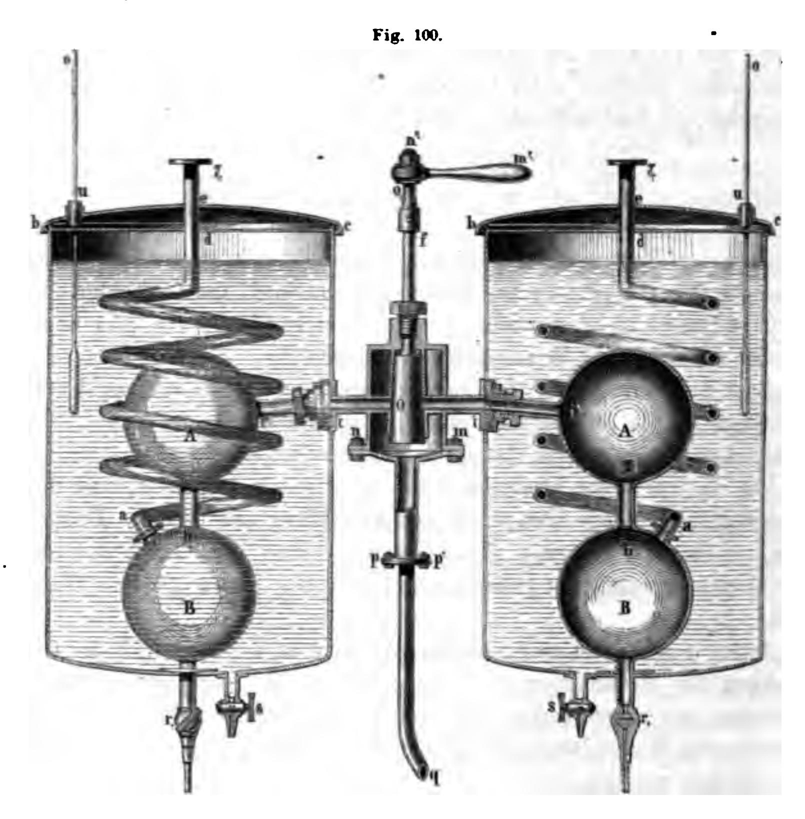
2) *Clement* und *Desormes* in Rélation des expériences etc. par M. Regnault. Mémoires de l'Académie. T. XXI. p. 652.

3) *Regnault,* Rélation des expériences etc. Mém. de l'Acad. T. XXI. p. 638.

die Fehlerquellen möglichst zu vermindern und die störenden Umstände leichter zu berechnen.

Der Dampf wurde in einem grossen Dampfkessel erzeugt, dessen Inneres mit einem grossen Reservoir in Verbindung stand, in welchem die Luft comprimirt oder verdünnt werden konnte, um so unter beliebigem Drucke gesättigten Dampf zu erhalten. Mit demselben Reservoir stand auch das Innere der Kühlvorlagen und eines gleich zu erwähnenden Condensators in Verbindung, so dass bei jedem Versuche der Dampf überall unter demselben Drucke stand. Aus dem Dampfkessel wurde der Dampf durch eine aufsteigende Röhrenleitung in den Vertheilungsapparat *mno* Fig. 100 geleitet, welcher sich

Fig. 100.




mitten zwischen zwei ganz gleich gearbeiteten und gleich grossen Calorimetern befand. Die Röhrenleitung für den Dampf befand sich gleichsam als Axe in einer weitern Röhre, welche stets mit Dampf aus demselben Kessel, also von genau gleicher Temperatur erfüllt war, um so zu verhindern, dass der dem Versuche zu unterwerfende Dampf schon auf dem Wege zum Calorimeter sich abkühle. Der Vertheilungsapparat *mno* bestand aus einem Metallcylinder, in welchem sich eine nicht ganz auf den Boden desselben reichende hohle, unten offene Glocke *o* befand. Diese Glocke war an der Stange *f* befestigt, welche

durch eine Stopfbüchse in den Cylinder eintrat, und konnte mit dem Hebel $m'n'$ gedreht werden. Die Glocke hatte an der Seite eine runde Oeffnung, welche je nach der Stellung der Glocke das Innere derselben durch die absteigende Röhre $ii'$ entweder mit der Kühlvorlage in dem Calorimeter an der rechten Seite oder mit jener in dem andern Calorimeter in Verbindung setzte. Das Ende der Röhren $ii'$ schleifte übrigens so fest auf der Wand der Glocke, dass der die Glocke umgebende Raum des Vertheilungscylinders vollkommen von den Kühlvorlagen abgesperrt war.

Aus dem Boden des Vertheilungscylinders führte nun überdies noch das Rohr $pq$, welches den innern Raum desselben mit einem Condensator in Verbindung setzte. Dieses Rohr konnte durch einen Hahn ganz oder theilweise geschlossen werden.

Die Einrichtung der Kühlvorlagen und Calorimeter ist wohl ohne genauere Beschreibung aus der Zeichnung verständlich. Die Kühlvorlagen bestanden aus zwei Kupferkugeln $A$ und $B$, welche durch eine Röhre $gh$ in Verbindung standen; aus der Kugel $B$ stieg ein Schlangenrohr durch das Calorimeter auf, welches mit dem erwähnten Luftreservoir in Verbindung stand, um den Druck im Innern der Kühlvorlage zu regeln; ferner ging aus der untersten Stelle der Kugel $B$ ein Rohr nach unten hervor, welches die Calorimeterwand durchsetzte und dazu diente, das condensirte Wasser abzulassen, welches dann gewogen wurde.

Bei den Versuchen trat der im Dampfkessel erzeugte Dampf durch das aufsteigende (in der Zeichnung nicht sichtbare) Rohr in den äussern Raum des Vertheilungscylinders; beim Beginne wurde dann die Glocke $o$ so gestellt, dass ihr Inneres mit keiner der beiden Kühlvorlagen in Verbindung stand, und der Hahn der Röhre $pq$ ganz geöffnet. Der in den Cylinder eintretende Dampf strömte dann vollständig durch $pq$ wieder aus und wurde in dem Condensator vollständig condensirt. Es hatte dies einen doppelten Zweck; zunächst wurde dadurch aus den Röhren alle Luft fortgetrieben und die ganze Röhrenleitung und die Glocke $o$ auf die Temperatur des Dampfes gebracht, und so verhindert, dass später beim Einleiten des Dampfes in die Kühlvorlage in der Glocke noch Dampf condensirt und durch den Strom des Dampfes Flüssigkeitströpfchen mit in die Kühlvorlage gerissen wurden.

Indem man dann aber ferner während dieser Zeit die Temperaturänderungen der mit Wasser gefüllten Calorimeter beobachtete, hatte man die Elemente, welche die Wärmemenge zu berechnen gestatteten, welche durch Leitung von dem Vertheilungsapparat her zum Calorimeter abfloss.

Darauf wird dann die Glocke gedreht, so dass der Dampf aus dem Innern derselben in das eine der beiden Calorimeter treten kann, und zugleich der Hahn der Röhre $pq$ mehr oder weniger zugedreht; will man rasch beobachten, so wird der Hahn ganz geschlossen, so dass aller Dampf in das Calorimeter tritt. Während der Condensation werden die Temperaturen beider Calorimeter stetig beobachtet, um aus dem Gange der Temperatur die durch Strahlung

gegen die Umgebung abgegebene Wärmemenge zu ermitteln. Die Beobachtung der Temperatur in dem nicht gebrauchten Calorimeter dient dazu, die Aenderungen der Temperatur blos in Folge der störenden Umstände zu bestimmen.

Ist eine hinreichende Quantität Dampf in das Calorimeter eingetreten, so schliesst man die Glocke von demselben ab, und beobachtet den Gang der Temperatur der Calorimeter noch einige Minuten, nachdem das Maximum der Temperatur in dem gebrauchten Calorimeter eingetreten ist. Die Temperatur des Maximums, welche 2—3 Minuten nach dem Absperren des Dampfes eintritt, ist jene, welche durch die von dem Dampfe abgegebene Wärmemenge erzeugt ist, sie dient mit den nöthigen Correctionen zur Berechnung der von dem condensirten Dampfe abgegebenen Wärmemenge.

Um das Gewicht und die Temperatur des condensirten Dampfes zu erhalten, wurde sofort nach Beendigung dieser Beobachtungen das condensirte Wasser durch Oeffnen des aus der Kühlvorlage nach unten austretenden Rohres abgelassen und mit einem empfindlichen Thermometer dessen Temperatur bestimmt. Um sicher zu sein, dass kein Wasser in der Kühlvorlage zurückgeblieben war, wurde nach einiger Zeit der Hahn nochmals geöffnet und das etwa angesammelte Wasser ebenfalls aufgefangen. Das ausgelaufene Wasser wurde dann gewogen.

War so der Versuch beendigt, so wurde der Dampf in das zweite Calorimeter eingelassen und wieder ganz in der beschriebenen Weise verfahren.

Der Wasserwerth der beiden Calorimeter war auf das genaueste bestimmt, so dass man nach der früher angegebenen Gleichung die Wärmemenge berechnen konnte, welche bei der Condensation von einem Kilogramm Dampf und dessen Abkühlung bis zur Temperatur des Calorimeters frei wurde. Aus der bekannten specifischen Wärme des Wassers erhält man dann die Verdampfungswärme. Auf die Berechnung der Correctionen einzugehen, würde hier wohl zu weit führen und ist mit Rücksicht auf das §. 45 Entwickelte auch nicht nothwendig. Nur darauf sei aufmerksam gemacht, dass man die jedesmaligen Correctionen durch die an dem nicht zur Condensation benutzten Calorimeter angestellten Beobachtungen erhielt; und dass, da dasselbe genau unter denselben Verhältnissen sich befand, als das zum Versuche benutzte, die durch die störenden Umstände eintretenden Temperaturänderungen auf diese Weise viel genauer erhalten werden konnten, als wenn man zu den Versuchen nur ein Calorimeter benutzt hätte.

Indem das erwähnte Luftreservoir bald mit einer Luftpumpe, bald mit einer Compressionspumpe in Verbindung war, erhielt Regnault Dämpfe, deren Spannung zwischen $170^{mm}$ und $10355^{mm}$ lag.

Die Resultate dieser Versuche zeigten, dass weder das Gesetz von Watt, noch dasjenige von Southern richtig sei, dass also weder die sogenannte Gesammtwärme des gesättigten Dampfes, d. h. jene, welche ein Kilogramm Wasser von $0^0$ bis auf $T^0$ erwärmt und dann das Wasser bei $T^0$ in Dampf von

$T^0$ verwandelt, constant sei, noch auch, dass die Verdampfungswärme für alle Temperaturen dieselbe sei. Folgende kleine Tabelle, welche eine Anzahl von Regnault's Resultaten enthält, zeigt, dass die Verdampfungswärme zwar abnimmt, aber nicht so rach, als nach dem Gesetze von Watt, und dass die Gesammtwärme zwar zunimmt, aber nicht so rasch, als nach dem Gesetze von Southern.

| Spannung des Dampfes | Temperatur | Gesammtwärme | Verdampfungswärme |
|---|---|---|---|
| 170,91$^{\mathrm{mm}}$ | 63,02$^0$ | 625,5 | 562,5 |
| 369,80 | 81,03 | 628,8 | 547,8 |
| 760,00 | 100,00 | 636,67 | 536,67 |
| 1448,17 | 119,25 | 642,3 | 523,00 |
| 2285,26 | 134,4 | 649,0 | 514,6 |
| 3042,51 | 144,3 | 649,7 | 505,4 |
| 3883,14 | 153,5 | 650,1 | 496,6 |
| 4643,15 | 160,3 | 653,1 | 492,8 |
| 6127,67 | 171,6 | 655,5 | 483,9 |
| 8056,49 | 183,2 | 662,4 | 479,2 |
| 10354,84 | 194,8 | 666,0 | 471,2. |

Es ergibt sich aus diesen Zahlen kein einfaches Gesetz, nach welchem die zur Erzeugung gesättigter Dämpfe in verschiedenen Temperaturen erforderliche Wärmemenge sich ändert. Regnault begnügte sich daher, eine empirische Formel aufzustellen, um die Abhängigkeit derselben von der Temperatur darzustellen. Er wählte die Form

$$Q = A + B \,.\, t + C \,.\, t^2 \ldots,$$

worin $Q$ die Gesammtwärme des Dampfes und $A$, $B$, $C$.. aus den Versuchen zu bestimmende Constanten sind. Aus den beiden Versuchen bei $t = 100$ und $t = 195$ findet er dann

$$Q = 606{,}5 + 0{,}305\, t,$$
$$C \ldots = 0.$$

Dieselbe Gleichung gibt sowohl die zwischen 100 und 195$^0$ als auch die für niedere Temperaturen gefundenen Werthe von $Q$ mit grosser Genauigkeit wieder.

Die Gesammtwärme des Dampfes ist daher gleich derjenigen, welche ein Kilogramm Dampf bei 0$^0$ enthält, vermehrt um das Produkt 0,305 $t$. Der Bruch 0,305 kann daher als eine eigenthümliche specifische Wärme des Dampfes betrachtet werden, verschieden von derjenigen bei constantem Druck, oder bei constantem Volum. Es ist diejenige Wärmemenge, welche ein Kilogramm bei 0$^0$ gesättigten Dampf um 1$^0$ erwärmt, wenn man zugleich den Druck, unter welchem der Dampf steht, so weit verstärkt, dass der Dampf trotz der Temperaturerhöhung gesättigter bleibt.

Um die Verdampfungswärme bei der Temperatur $T$ zu erhalten, hat man von der Gesammtwärme $Q$ die Wärmemenge abzuziehen, deren ein Kilogramm Wasser bedarf, um bis $t$ erwärmt zu werden. Dieselbe ist nach §. 51

$$w = t + 0{,}00002\, t^2 + 0{,}0000003\, t^3,$$

und demnach die Verdampfungswärme

$$\lambda = Q - w = 606{,}5 - 0{,}695\, t - 0{,}00002\, t^2 - 0{,}0000003\, t^3.$$

Demnach wird z. B. für

| $t =$ | 0 | 40 | 80 | 100 | 120 | 160 | 200 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda =$ | 606,5 | 578,7 | 550,6 | 536,5 | 522,3 | 493,6 | 464,3. |

Diesen Werthen von $\lambda$ schliesst sich fast ebenso genau die von Clausius[1]) gegebene Näherungsformel

$$\lambda = 607 - 0{,}708\, t$$

an, wie folgende den oben angeführten entsprechende Werthe von $\lambda$ zeigen

| $\lambda =$ | 607 | 578,60 | 550,36 | 536,20 | 522,04 | 493,72 | 465,4. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|

Man wird daher anstatt der complicirteren diese Näherungsformel zur Berechnung der Verdampfungswärme der Wasserdämpfe benutzen können.

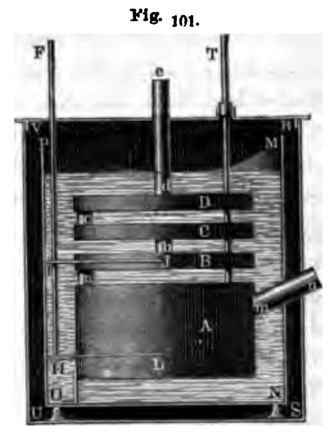
Später hat Regnault[2]) seine Versuche über die Verdampfungswärme noch über einige andere Flüssigkeiten, welche in hinlänglicher Menge und der erforderlichen Reinheit zu beschaffen waren, ausgedehnt, indem er auch für diese die Verdampfungswärme für verschiedene Temperaturen bestimmte. Er wandte bei diesen Versuchen zwei verschiedene Methoden an. Für Temperaturen, welche nicht viel niedriger waren als die Siedetemperaturen und welche höher waren, benutzte er dieselbe Methode, welche er für den Wasserdampf angewandt hatte, nur war der Apparat in etwas kleinern Dimensionen ausgeführt und statt zweier Calorimeter wurde nur ein einziges benutzt. Da im übrigen an dem ganzen Apparat kein einziger wesentlich anderer Bestandtheil war, so wird es überflüssig sein, denselben näher zu beschreiben. Auch die ganze Anordnung der Versuche war ganz genau dieselbe wie für den Wasserdampf.

Die andere Methode, welche für einige unter dem gewöhnlichen Drucke in niedriger Temperatur siedende Flüssigkeiten bei kleinen Drucken benutzt wurde, war die zweite der im Anfange dieses §. als möglich erkannten Methoden, es wurde in einem Calorimeter eine gewisse Quantität Flüssigkeit verdampft, und die Wärmemenge beobachtet, welche das Calorimeter dabei abgab. Die Einrichtung des von Regnault zu diesen Versuchen benutzten Calorimeters zeigt Fig. 101. Das aus feinem Messingblech hergestellte Calorimeter enthält ein System cylindrischer Gefässe, ebenfalls aus Messingblech, $A$, $B$, $C$, $D$. welche alle gleichen Durchmesser besitzen. Das untere Gefäss $A$ hat eine viel

1) *Clausius,* Poggend. Ann. Bd. XCVII.
2) *Regnault,* Mémoires de l'Acad. T. XXVI.

grössere Höhe als die übrigen; an demselben ist seitlich die geneigte Röhre $mn$ angesetzt, welche durch die Wand des Calorimeters, an welchem sie festgelöthet ist, hindurchgeht. Die obern flachen Gefässe sind im Innern mit Spiralen versehen, in ähnlicher Weise wie das zur Untersuchung der specifischen Wärme der Gase dienende Calorimeter. Die Verbindung der einzelnen Gefässe mit einander und mit dem untern Gefässe $A$ geschieht durch die Röhren $a$, $b$, $c$, während die Röhre $de$ die Verbindung des innern Raumes der Gefässe nach aussen herstellt.

Fig. 101.

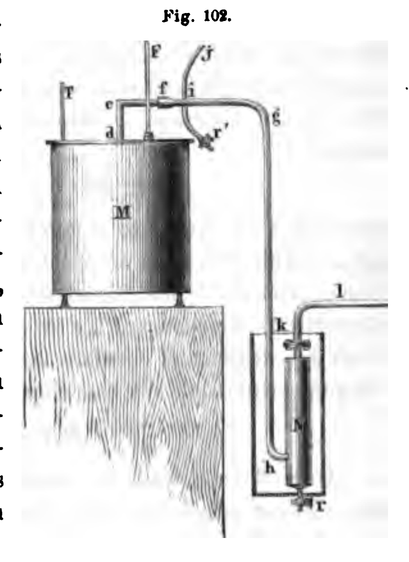



Das Calorimeter ist in einen weitern Cylinder $RSUV$ gestellt, welcher es vor der direkten Berührung der äussern Luft schützt; der Deckel dieses Cylinders hat drei Oeffnungen, die mittlere zum Durchlassen der Röhre $de$, die an der einen Seite zur Aufnahme des Thermometers $T$ und die dritte zum Durchlassen des Stieles $FH$ des Rührers.

Die zu verdampfende Flüssigkeit wird durch das Rohr $mn$ in das Gefäss $A$ gebracht, und das Gewicht derselben durch die Gewichtszunahme des vorher sorgfältig getrockneten Calorimeters bestimmt, nachdem die Röhre $mn$ durch einen luftdicht schliessenden Pfropfen verschlossen ist.

Die Anordnung der Apparate zur Anstellung der Versuche zeigt Fig. 102. Die obere Röhre $de$ des hergerichteten und fest aufgestellten Calorimeters $M$ wird durch die gebogene Messingröhre $fgh$ luftdicht mit dem Recipienten $N$ in Verbindung gebracht, der bei dem Beginn des Versuches mit einer Kältemischung umgeben wird. Das Innere dieses Recipienten steht durch das Rohr $kl$ mit einem grossen Reservoir in Verbindung, in welchem man die Luft beliebig verdünnen kann. In dieser Röhrenverbindung ist ein in der Zeichnung nicht sichtbarer Hahn $R$ angebracht, der gestattet, nach Belieben den Recipienten $N$ mit dem grossen Reservoir in Verbindung zu setzen, oder die Verbindung zu unterbrechen. Das an der Röhre $fg$ angelöthete Rohr $ij$ führt zu einem Quecksilbermanometer, welches den im Innern des Calorimeters vorhandenen Druck genau zu messen gestattet.

Fig. 102.




Nachdem der Apparat so weit hergerichtet, bei geschlossenem Hahn $R$

in dem grossen Reservoir die gewünschte Verdünnung mit der Luftpumpe hergestellt ist, füllt man das Calorimeter mit einer bekannten Quantität Wasser, dessen Temperatur beträchtlich höher ist als jene der Umgebung, damit sie am Ende des Versuches nicht beträchtlich unter die letztere sinke.

Nachdem man dann unter steter Bewegung des Rührers den Apparat etwa eine Viertelstunde hat stehen lassen, damit die Flüssigkeit in dem Gefässe $A$ (Fig. 101) sicher die Temperatur des Calorimeterwassers angenommen hat, beobachtet man während 10 Minuten den Gang des Thermometers, um die Correctionen wegen des Einflusses der Umgebung anzubringen, und öffnet dann langsam den Hahn $R$, um ein zu stürmisches Sieden zu vermeiden. Sofort beginnt das Sieden, was man an dem raschern Sinken des Thermometers erkennt, wobei die Dämpfe in dem Recipienten $N$ condensirt werden. Man beobachtet den Druck der Dämpfe an dem mit $ij$ verbundenen Manometer, dessen Stand man während des ganzen Versuches eventuell mit Hülfe der mit dem grossen Reservoir in Verbindung stehenden Luftpumpe ganz constant hält. Die Beobachtung des Thermometers im Calorimeter setzt man dann noch eine Zeit lang bis nach dem Aufhören des Siedens fort. Das Aufhören des Siedens erkennt man an dem sofort eintretenden langsamern Sinken des Thermometers. Man schliesst dann den Hahn, nimmt den Apparat auseinander, und überzeugt sich durch Nachwägen des Calorimeters, ob noch Flüssigkeit im Innern desselben zurückgeblieben ist oder nicht.

Bezeichnen wir nun mit $M$ den Wasserwerth des Calorimeters, mit $P$ das Gewicht der in den Apparat $A$ eingefüllten Flüssigkeit, mit $P'$ die etwa nach Schluss des Versuches noch in demselben zurückgebliebene Flüssigkeit, mit $\vartheta$ die Temperatur des Calorimeters in dem Momente, in welchem das Sieden beginnt, mit $\vartheta'$ die Temperatur am Schlusse des Versuches, und mit $C$ die Correction wegen des Einflusses der Umgebung, so erhält man die unter den Umständen des Versuches erforderliche Verdampfungswärme folgendermaassen. Die von dem Calorimeter während des Versuches überhaupt abgebene Wärmemenge ist

$$M(\vartheta - \vartheta' + C) = M\tau,$$

wenn mit $\tau$ die corrigirte Temperaturänderung bezeichnet wird. Beim Sieden hat sich nun ferner das Gewicht $P$ der Flüssigkeit auf die dem vorhandenen Drucke entsprechende Siedetemperatur $t$ abgekühlt, und die dadurch frei werdende Wärmemenge $P \,.\, c\,(\vartheta - t)$, wenn $c$ die specifische Wärme zwischen $t$ und $\vartheta$ bedeutet, ist ebenfalls zum Verdampfen verbraucht worden. Die gesammte verbrauchte Wärmemenge ist somit

$$M\tau + P \,.\, c\,(\vartheta - t).$$

Diese Wärmemenge ist nun erstens dazu verwandt, die Flüssigkeitsmenge $P - P'$ von der Temperatur $t$ in Dampf von derselben Temperatur zu verwandeln. Da wir die Verdampfungswärme mit $\lambda$ bezeichnet haben, ist diese Wärmemenge $(P - P')\,\lambda$.

Zweitens ist am Schlusse des Versuches die noch vorhandene Flüssigkeit $P'$ wieder von $t$ auf $\vartheta'$ erwärmt; ist die specifische Wärme der Flüssigkeit von $\vartheta'$ bis $t$ gleich $c'$, so ist diese Wärmemenge gleich $P'c'(\vartheta' - t)$.

Drittens haben die Dämpfe selbst eine gewisse Wärmemenge aufgenommen. Die Dämpfe bilden sich als gesättigte bei der Temperatur $t$; indem sie nun durch die Gefässe $B$, $C$, $D$ aus dem Calorimeter in den Recipienten $N$ entweichen, in welchem sie durch die Kältemischung condensirt werden, erwärmen sie sich auf die augenblickliche Temperatur des Calorimeters. Weil die Temperatur des Calorimeters stetig sinkt, ist diese Wärmemenge schwierig mit Genauigkeit zu bestimmen. Regnault nimmt deshalb an, dass die Wärmemenge, welche zu dieser Erwärmung gebraucht sei, dieselbe sei, wie wenn alle Dämpfe mit der mittlern Temperatur des Calorimeters $\frac{\vartheta + \vartheta'}{2}$ entwichen wären. Ist die specifische Wärme der Dämpfe, welche er dann ferner als constant voraussetzt, gleich $\varkappa$, so ist diese Wärmemenge $(P - P')\,\varkappa\left(\frac{\vartheta + \vartheta'}{2} - t\right)$. Wir erhalten somit zur Bestimmung von $\lambda$ die Gleichung

$$M\tau + Pc(\vartheta - t) = (P - P')\,\lambda + P'c'(\vartheta' - t) + (P - P')\,\varkappa\left(\frac{\vartheta + \vartheta'}{2} - t\right)$$

oder wenn wir voraussetzen, dass alles verdampft, somit $P' = 0$,

$$M\tau + P \, . \, c\,(\vartheta - t) = P \, . \, \lambda + P\varkappa\left(\frac{\vartheta + \vartheta'}{2} - t\right)$$

$$\lambda = \frac{M\tau}{P} + c\,(\vartheta - t) - \varkappa\left(\frac{\vartheta + \vartheta'}{2} - t\right).$$

Addiren wir zu dem so gefundenen Werthe von $\lambda$ die Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Gewichtseinheit Flüssigkeit von $0^0$ bis $t$ zu erwärmen, so erhalten wir die von Regnault sogenannte Gesammtwärme des Dampfes $Q$. Dieselbe wird, wenn wir jetzt die specifische Wärme der Flüssigkeit von $0^0$ bis $\vartheta^0$ mit $c$ bezeichnen,

$$Q = \frac{M\tau}{P} + c \, . \, \vartheta - \varkappa\left(\frac{\vartheta + \vartheta'}{2} - t\right),$$

sie bedeutet also die Wärmemenge, welche erforderlich ist, die Gewichtseinheit Flüssigkeit von $0^0$ bei der Temperatur $t^0$ in Dampf von $t^0$ zu verwandeln.

Nach der Ansicht von Regnault ist diese Bestimmung indess noch mit einer Unsicherheit behaftet, und zwar in Betreff der Siedetemperatur $t$. Wir haben ohne weiteres als solche die Siedetemperatur der Flüssigkeit unter dem am Manometer des Apparates abgelesenen Drucke eingesetzt; Regnault glaubt, dass das nicht strenge richtig sei, dass vielmehr der Druck des Dampfes unmittelbar über der Flüssigkeit ein beträchtlich höherer sein müsse, damit durch diesen höhern Druck der Dampf in den Recipienten $N$ getrieben werde. Ich kann diese Ansicht nicht theilen, sondern muss sie für irrig halten, da ich gar nicht absehe, warum es hier einer höhern Spannung bedarf, um den Dampf in den mit einer Kältemischung umgebenen Recipienten hinüberströmen zu lassen, ebenso wenig wie bei der ersten Methode der Druck im

Calorimeter kleiner sein muss als im Kessel, damit der Dampf aus dem letztern in das erstere überströme. Wir werden deshalb die so bestimmte Wärmemenge $\lambda$ als die Verdampfungswärme bei der dem am Manometer gemessenen Drucke entsprechenden Siedetemperatur annehmen müssen.

Für die meisten der untersuchten Flüssigkeiten, bei denen die Drucke, für welche die Verdampfungswärmen bestimmt wurden, von etwa 100 bis über 8000 Millimeter variirt wurden, liessen sich die Gesammtwärmen durch Gleichungen von der Form

$$Q = A + B\,t + C\,t^2,$$

somit die Verdampfungswärmen, die sich hieraus durch Abzug der zur Erwärmung der Flüssigkeiten bis zur Temperatur $t$ erforderlichen Wärmemenge ergeben, durch Gleichungen von ähnlicher Form darstellen. Die Constanten der Gleichungen für die Gesammtwärmen, welche Regnault bestimmt hat, sind folgende.

| | A | B | C |
|---|---|---|---|
| Schwefelkohlenstoff | 90,0 | 0,14601 | — 0,0004123 |
| Aether | 94,0 | 0,4500 | — 0,0005555 |
| Benzin | 109,0 | 0,2443 | — 0,0001315 |
| Chloroform | 67,0 | 0,1375 | 0 |
| Chlorkohlenstoff $C_2\,Cl_8$ | 52,0 | 0,1463 | — 0,000172 |
| Aceton | 140,5 | 0,3664 | — 0,000516. |

Die daraus sich ergebenden Werthe der Gleichungen für die Verdampfungswärme

$$\lambda = a + b\,t + c\,t^2$$

sind mit Rücksicht auf die §. 51 gegebenen Werthe der specifischen Wärmen:

| | a | b | c |
|---|---|---|---|
| Schwefelkohlenstoff | 90,00 | — 0,08922 | — 0,0004938 |
| Aether | 94,00 | — 0,07901 | — 0,0008514 |
| Benzin | 109,0 | — 0,13550 | — 0,0005885 |
| Chloroform | 67,0 | — 0,09485 | — 0,0000507 |
| Chlorkohlenstoff $C_2\,U_8$ | 52,0 | — 0,05173 | — 0,0002626 |
| Aceton | 140,5 | — 0,13999 | — 0,0009125. |

Während für alle diese Flüssigkeiten die Gesammtwärme stetig zunimmt, die Verdampfungswärme abnimmt, zeigt die Verdampfungswärme des Alkohol einen ganz eigenthümlichen Verlauf, so dass es beim Alkohol weder für $Q$ noch für $\lambda$ gelang, eine der obigen ähnliche Formel zu bilden. Regnault begnügte sich deshalb, für die Werthe der Verdampfungswärme des Alkohols aus seinen Beobachtungen eine Curve zu construiren, und so dieselben für die verschiedenen Temperaturen durch graphische Interpolation zu bestimmen. Die so erhaltenen Werthe von $10^0$ zu $10^0$ sind folgende.

| $t$ | $Q$ | $\lambda$ |
|---|---|---|
| 0° | 236,5 | 236,5 |
| 10 | 244,4 | 238,8 |
| 20 | 252,0 | 240,6 |
| 30 | 258,0 | 240,5 |
| 40 | 262,0 | 238,3 |
| 50 | 264,0 | 233,8 |
| 60 | 265,0 | 227,6 |
| 70 | 265,2 | 220,6 |
| 80 | 265,2 | 213,1 |
| 90 | 266,0 | 206,0 |
| 100 | 267,3 | 199,1 |
| 110 | 269,6 | 192,9 |
| 120 | 272,5 | 186,8 |
| 130 | 276,0 | 181,0 |
| 140 | 280,5 | 175,8 |
| 150 | 285,3 | 170,5. |

Wie man sieht, wächst die Verdampfungswärme bis gegen 40°, nimmt erst langsamer, dann rascher, dann wieder langsamer ab. Regnault s für möglich, dass dieses eigenthümliche Verhalten der Alkoholdämpfe übergehenden molekularen Aenderungen des unter hohem Drucke sieden-lkohols seinen Grund habe, bemerkt indess, dass es sehr schwierig sei, lkohol vollständig rein zu erhalten, und dass derselbe bei allen Ver-n ähnliche Anomalien gezeigt habe.

Die im Bisherigen experimentell bestimmte Verdampfungswärme ist jene iemenge, welche der Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur zu-rt werden muss, um sie unter dem dieser Temperatur entsprechenden fdrucke in gesättigten Dampf derselben Temperatur zu verwandeln, sie st also die zu der dabei stattfindenden innern und äussern Arbeit er-liche Wärmemenge. Es ist nun nicht schwierig, die zu diesen beiden tsmengen nöthigen Wärmemengen von einander zu trennen, da wir die äussere Arbeit bestimmen können, welche zu der auf dem ange-ienen Wege vor sich gehenden Ueberführung der Flüssigkeit in Dampf tet werden muss.

Diese Arbeit besteht nämlich darin, dass der auf der Flüssigkeit lastende re Druck in dem Maasse zurückgeschoben wird, in welchem das Volumen ampfes grösser ist als dasjenige der Flüssigkeit. Denn die äussere Arbeit mau dieselbe, wenn wir uns die Flüssigkeit frei unter dem Drucke $p$ ı denken, als wenn wir uns dieselbe in einem Würfel sieden denken, ı eine Seite frei verschiebbar und mit dem Drucke $p$ belastet ist. In dem rn Falle ist es aber ohne weiteres ersichtlich, dass die verschiebbare und damit der Druck $p$, wenn wir die Gewichtseinheit Flüssigkeit ver-fen, soweit zurückgeschoben werden muss, wie die Differenz der Volume

der Flüssigkeit und des unter dem Drucke $p$ gesättigten Dampfes es verlangt. Bezeichnen wir deshalb das Volumen der Gewichtseinheit Flüssigkeit bei der Temperatur $t$ mit $\sigma$, dasjenige der Dämpfe von der Spannung $p$ mit $s$, so ist die geleistete äussere Arbeit gleich

$$p\,(s - \sigma) = p \,.\, u,$$

wenn wir die Differenz dieser Volume mit $u$ bezeichnen. Damit wird die zur äussern Arbeit verbrauchte Wärme gleich $Apu$ und die zur innern Arbeit verbrauchte Wärme, welche wir als innere Verdampfungswärme bezeichnen können,

$$\varrho = \lambda - A\,p\,u.$$

Diese innere Verdampfungswärme ist lediglich abhängig von der Natur und der Temperatur des erzeugten Dampfes, nicht aber von dem Wege, auf welchem die Ueberführung der Flüssigkeit in Dampf stattgefunden hat. Zur Bestimmung derselben müsste man die Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe bei den verschiedenen Temperaturen kennen.

Würden die gesättigten Dämpfe dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze folgen, so würde das Produkt $pu$, da $u$ nur sehr wenig von dem Volumen des Dampfes sich unterscheidet, gleich dem Produkt aus einer für jeden Dampf bestimmten Constanten und der absoluten Temperatur sein, somit würde man leicht aus der beobachteten Verdampfungswärme die innere Verdampfungswärme ableiten können. Es lässt sich indess leicht aus den Grundsätzen der mechanischen Wärmetheorie nachweisen, dass dem nicht so ist, indem uns dieselbe eine bestimmte Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und dem Werthe von $u$ liefert, welche zuerst von Clausius abgeleitet ist[1]).

Denken wir uns nämlich in einem Gefässe von der Temperatur $t$ und unter dem Drucke $p$ eine Mischung von Flüssigkeit und Dampf, und zwar sei die Menge $x$ dampfförmig und die Menge $1 - x$ flüssig. Das Volumen $v$ dieser Mischung ist dann

$$v = x \,.\, s + (1 - x)\,\sigma = x \,.\, u + \sigma.$$

Führen wir dieser Mischung die Wärmemenge $dQ$ zu, so bleibt Druck und Temperatur constant, und es geht nur die Menge $dx$ in Dampf über. Wir erhalten deshalb zunächst, da wir mit $\lambda$ die Verdampfungswärme bezeichnen,

$$dQ = \lambda \,.\, dx \,\ldots\, a)$$

Dadurch, dass die Menge $dx$ dampfförmig wird, geht das Volumen $v$ in $v + dv$ über, so dass

$$v + dv = (x + dx)\,u + \sigma,$$

1) *Clausius,* Poggend. Ann. Bd. LXXIX. Abhandlungen etc. Abhdlg. I. p. 58. Man sehe auch *Zeuner,* Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie. p. 272 ff.

somit

$$dv = u\,dx,\ dx = \frac{dv}{u}$$

wird. Setzen wir diesen Werth in die Gleichung $a$), so wird

$$dQ = \frac{\lambda}{u} \cdot dv \ldots b)$$

Wir erhalten somit hierin eine Beziehung zwischen der zuzuführenden Wärmemenge und der in Folge dessen eintretenden Aenderung des Volumens. In den allgemeinen Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie haben wir nun aber bereits ganz allgemein die Beziehungen zwischen den durch die zugeführte Wärme stattfindenden Aenderungen von Druck, Temperatur und Volumen kennen gelernt, wir können deshalb diese Gleichungen auch auf diesen Vorgang anwenden. Am bequemsten benutzen wir die aus dem zweiten Hauptsatze sich ergebende Gleichung $B$) des §. 43

$$dQ = \frac{A}{\left(\frac{dT}{dp}\right)} \left\{X\,dT + T\,dv\right\},$$

(worin, wie immer in diesen Gleichungen, die Temperatur $T$ von dem absoluten Nullpunkte an gerechnet ist), da diese uns eine Beziehung zwischen der zuzufürenden Wärmemenge, den stattfindenden Aenderungen von Temperatur und Volumen liefert. In unserm Falle bleibt die Temperatur constant, somit ist $dT = 0$, die Gleichung wird deshalb

$$dQ = \frac{A}{\left(\frac{dT}{dp}\right)} \cdot T \,.\, dv \ldots c).$$

Ersetzen wir nun in Gleichung $c$) $dQ$ durch den dafür in Gleichung $b$) gefundenen Werth, so wird

$$\frac{\lambda}{u} \cdot dv = \frac{A}{\left(\frac{dT}{dp}\right)} \cdot T \cdot dv$$

oder indem wir auf beiden Seiten durch $dv$ dividiren und mit $u$ multipliciren

$$\lambda = \frac{A\,.\,T\,.\,u}{\left(\frac{dT}{dp}\right)}$$

oder da

$$\frac{1}{\left(\frac{dT}{dp}\right)} = \left(\frac{dp}{dT}\right),$$

$$\lambda = A\,.\,T\,.\,u\left(\frac{dp}{dT}\right)^{1)},$$

worin $dp$ die Aenderung der Spannkraft des Dampfes bedeutet, wenn die Tem-

1) Der historischen Genauigkeit wegen möge bemerkt werden, dass schon Clapeyron eine ähnliche Gleichung abgeleitet hat, die sich aber von der Clausius'schen wesentlich dadurch unterscheidet, dass anstatt der absoluten Temperatur die Carnot'sche Temperaturfunction (man sehe §. 42 Anmerkung 4) in derselben vorkommt.

peratur sich um $dT$ ändert. Für diejenigen Dämpfe, für welche wir $p$ als Function von $T$ kennen, können wir diese Werthe berechnen.

Die Gleichung zeigt somit, dass $\lambda$ und damit auch $\varrho$ nach der Gleichung

$$\varrho = \lambda - Apu = Au\left(T\frac{dp}{dT} - p\right)$$

wesentlich von dem Volumen und der Spannung des gesättigten Dampfes abhängig ist. Die Prüfung und nähere Besprechung dieser Beziehung werden wir im §. 75 bei der Untersuchung der Dampfdichten vornehmen.

## §. 74.

**Specifische Wärme der Dämpfe.** Die Bestimmung der specifischen Wärme der Dämpfe ist mit noch grössern Schwierigkeiten verknüpft als die Bestimmung der specifischen Wärme der Gase, da es im allgemeinen nicht möglich ist, die Temperatur des Calorimeters, durch welches man die Dämpfe leitet, so hoch zu halten, dass sich die Dämpfe nicht in demselben condensiren. Die Dämpfe muss man jedenfalls als überhitzte in das Calorimeter einleiten, und da man für die meisten Flüssigkeiten die Temperatur des Calorimeters, wenn man überhaupt genaue Beobachtungen machen will, nicht über dem Siedepunkte der Flüssigkeit halten kann, so kühlt sich der Dampf zunächst bis zu seiner Siedetemperatur ab, gibt dann an das Calorimeter seine Verdampfungswärme und schliesslich jene Wärmemenge ab, welche die Flüssigkeit bedarf, um von der Temperatur des Calorimeters bis zur Siedetemperatur erwärmt zu werden. Aus der im Calorimeter abgegebenen Wärmemenge erhält man dann die specifische Wärme des Dampfes, indem man von der erstern die Verdampfungswärme und die zur Erwärmung der Flüssigkeit nothwendige Wärmemenge abzieht. Bedeuten demnach

$\tau$ die Anfangstemperatur des Calorimeters,
$t$ die Endtemperatur „ „
$M$ den Wasserwerth „ „
$T$ die Temperatur der Dämpfe bei dem Eintritt in das Calorimeter,
$\vartheta$ die Siedetemperatur der Flüsssigkeit unter dem Drucke der Atmosphäre,
$m$ das Gewicht der Dämpfe,
$c$ die specifische Wärme derselben,
$\lambda$ die Verdampfungswärme bei der Siedetemperatur unter dem Drucke der Atmosphäre und schliesslich
$c'$ die specifische Wärme der Flüssigkeit,

so ergibt sich die specifische Wärme aus der Gleichung

$$m\,c\,(T - \vartheta) + \lambda\,m + m\,c'\,(\vartheta - t) = M\,(t - \tau).$$

Indess würde man auf diese Weise besonders für die Dämpfe solcher Flüssigkeiten, welche bei einigermaassen hohen Temperaturen sieden, keine genauen und zuverlässigen Werthe für die specifische Wärme $c$ erhalten können, da von den drei Wärmemengen, welche die linke Seite obiger Gleichung bilden,

jene von den Dämpfen abgegebene die kleinste ist, ja im allgemeinen nur einen sehr kleinen Bruchtheil der gesammten Wärme bildet. Die unvermeidlichen Beobachtungsfehler können deshalb, wenn auch für die gesammte Wärmeabgabe von sehr kleinem Werth, doch einem beträchtlichen Bruchtheil der von den Dämpfen abgegebenen Wärme gleich sein, und da dieselben im schliesslichen Resultat sich ganz in dieser aus den Versuchen zu berechnenden Grösse vereinigen, so kann die gefundene specifische Wärme auch bei der grössten Sorgfalt nur sehr unsicher sein.

Man verfährt deshalb viel besser so, dass man zur Bestimmung von $c$ nicht nur einen, sondern zwei Versuche macht. Bei dem ersten Versuche überhitzt man den Dampf nur wenige Grade bis $T$ über den Siedepunkt, und beobachtet in der angegebenen Weise, bei dem zweiten Versuche überhitzt man dann die Dämpfe so weit wie möglich über die Siedetemperatur bis $T'$ und beobachtet unter möglichst denselben Umständen wie bei dem ersten Versuche. Die in dem zweiten Falle abgegebene Wärmemenge ist dann grösser wie in dem ersten Falle, und die beobachtete Differenz in den Wärmemengen ist fast nur jene von Dämpfen zwischen den Temperaturen $T'$ und $T$ abgegebene Wärmemenge. Ist die jetzt in das Calorimeter eingetretene Dampfmenge $m'$ und die Endtemperatur des Calorimeters $t'$, so ist jetzt

$$m' c (T' - \vartheta) + \lambda m' + m' c' (\vartheta - t') = M (t' - \tau)$$

und aus dieser und der obigen Gleichung folgt dann

$$c = \frac{M\left(\frac{t' - \tau}{m'} - \frac{t - \tau}{m}\right) - c' (t' - t)}{T' - T}.$$

Da bei diesen unter gleichen Umständen angestellten Versuchen die Beobachtungsfehler jedenfalls mit grosser Annäherung die gleichen sind, so werden sie die Differenz der gefundenen Wärmen in nicht höherm Grade beeinflussen als die gesammten abgegebenen Wärmemengen, und deshalb wird der so gefundene Werth von $c$ an einer viel geringern Unsicherheit leiden.

Deshalb hat Regnault, dem wir die einzigen vorliegenden Untersuchungen über die specifische Wärme der Dämpfe verdanken[1]), auch stets dieses Verfahren angewandt. Die Anordnung der Versuche war im übrigen ganz dieselbe, welche auch zur Untersuchung der specifischen Wärme der Gase gedient hatte, ja es wurden derselbe Erhitzungsapparat und dasselbe Calorimeter angewandt, welche wir p. 407 beschrieben haben. Nur wurde anstatt des Reservoirs für die Gase vor dem Erhitzungsapparat ein kleiner Dampfkessel angebracht, aus welchem durch eine Hahnvorrichtung ganz ähnlich derjenigen, welche bei den Versuchen über die Verdampfungswärme benutzt wurde, der Dampf aus dem Kessel nach Belieben in die Luft oder in den Erhitzungsapparat geleitet werden konnte. In einigen Fällen war ein solcher Vertheilungsapparat auch an dem Ende des Erhitzungsapparates angebracht, so dass man nach Be-

1) *Regnault*, Mémoires de l'Acad. T. XXVI. (Rélation des expériences etc. par M. V. Regnault. T. II).

lieben den Dampf, nachdem er das Schlangenrohr des Oelbades *EE* Fig. 75 durchsetzt hatte, in die Luft oder in das Calorimeter gehen lassen konnte. Die Menge *m* des zu jedem Versuche benutzten Dampfes wurde durch die Gewichtszunahme des Abkühlungsapparates bestimmt, welcher dann nach jedem Versuche durch Hindurchleiten trockner heisser Luft wieder sorgfältig ausgetrocknet wurde.

Dass im übrigen die Versuche ganz in derselben Weise durchgeführt wurden, wie zur Bestimmung der specifischen Wärme der Gase, um den Einfluss der Wärmeleitung von dem Erhitzungsapparate her und der Strahlung gegen die Umgebung zu ermitteln, bedarf wohl kaum einer besonderen Erwähnung. Nachfolgende Tabelle enthält die von Regnault so erhaltenen specifischen Wärmen einer ziemlich beträchtlichen Anzahl von Dämpfen nebst den Temperaturgrenzen, innerhalb deren sie bestimmt sind, zusammengestellt mit denen der Flüssigkeiten, und wo sie bekannt sind, auch der festen Körper.

| Namen der Dämpfe | Temperaturen | | Specifische Wärme | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $T'$ | $T$ | der Dämpfe | der Flüssigkeiten | der festen |
| Wasser . . . . . . . | 231°,1 | 127,7 | 0,46881 | 1,000 | 0,4750 von — 78° bis 0 |
| " | 225,8 | 137,7 | 0,4811 | | 0,5040 " — 20 " 0 |
| " | 210,4 | 124,3 | 0,4808 | | |
| " | 216,0 | 122,7 | 0,4796 | | |
| Aethyläther . . . . | 218,3 | 73,9 | 0,4767 | 0,5290 bei 0° | |
| " | 229,7 | 65,3 | 0,4826 | 0,5497 " 35° | |
| Aethylalkohol . . . | 217,0 | 101,0 | 0,4512 | 0,5475 " 0° | |
| " | 223,3 | 114,0 | 0,4557 | 0,7694 " 80° | |
| Schwefelkohlenstoff | 147° | 80 | 0,1534 | 0,2352 " 0° | |
| " | 193 | 80 | 0,1602 | 0,2426 " 45° | |
| " | 193 | 66 | 0,1544 | | |
| " | 229 | 80 | 0,1613 | | |
| Benzin. . . . . . . . | 217,7 | 116 | 0,3754 | 0,4360 | |
| Terpentinöl. . . . . | 249,0 | 179,1 | 0,5061 | 0,5068 bei 160° | |
| Methylalkohol . . . | 223,3 | 101,4 | 0,4580 | 0,6700 | |
| Cyanäthyl . . . . . | 220,9 | 113,8 | 0,4262 | 0,7369 bei 90° | |
| Bromäthyl . . . . . | 196,4 | 77,7 | 0,1896 | 0,2160 | |
| Schwefeläthyl . . . | 223,1 | 120,1 | 0,4008 | 0,4785 | |
| Essigäther . . . . . | 218,6 | 114,6 | 0,4008 | 0,5902 bei 60° | |
| Aceton . . . . . . . | 233,7 | 129,2 | 0,4125 | 0,5540 " 60° | |
| Aethylenchlorid . . | 221,3 | 110,9 | 0,2293 | 0,3186 " 60° | |
| Chloroform . . . . . | 238,4 | 117,4 | 0,1566 | 0,2384 " 60° | |
| Brom . . . . . . . . | 228,2 | 82,9 | 0,05552 | 0,1060 von — 7,3 bis + 10 | 0,0833 von — 77 bis |
| | | | | 0,1129 " 13 " 58 | — 25 |
| Chlorsilicium . . . | 233,8 | 89,9 | 0,1322 | 0,1900 | |
| Phosphorchlorür. . | 246,0 | 111,4 | 0,1347 | 0,2092 | |
| Arsenchlorür . . . . | 267,9 | 158,8 | 0,1122 | 0,1762 | |
| Titanchlorür . . . . | 271,7 | 162,0 | 0,1289 | 0,1888 | |
| Zinnchlorür . . . . | 273,3 | 149,3 | 0,0939 | 0,1475 | |

Die in der Tabelle angegebenen Werthe sind die mittlern specifischen Wärmen der Dämpfe bei einem Drucke von 760$^{mm}$ zwischen den angegebenen Temperaturgrenzen. In welcher Weise sich diese Werthe mit dem Druck und der Temperatur ändern, lässt sich aus den angegebenen Versuchen im allgemeinen nicht erkennen. Aus den wenigen zwischen ziemlich weiten Grenzen variirten Versuchen mit Schwefelkohlenstoff lässt sich indess schliessen, dass die specifischen Wärmen der Dämpfe keineswegs von der Temperatur unabhängig sind, dass sie vielmehr, wie bei der Kohlensäure, mit steigender Temperatur wachsen. Es ist indess wahrscheinlich, dass, wenn man die Dämpfe hinreichend weit von ihrem Condensationspunkte untersucht, die specifische Wärme, wie bei den Gasen, constant sein werde. Es wird das der Fall sein, wenn die Dämpfe so weit von ihrem Condensationspunkte entfernt sind, dass sie sich verhalten wie die Gase, dass also bei dem Erwärmen keine innere Arbeit mehr geleistet wird.

Eben deshalb, weil bei diesen Versuchen wahrscheinlich noch nicht die Grenze erreicht ist, bei welcher die specifischen Wärmen constant sind, können wir auch nicht die hier gefundenen Werthe als die wahren specifischen Wärmen der betreffenden Substanzen bezeichnen.

Ein Vergleich der specifischen Wärmen der Dämpfe mit denen der Flüssigkeiten zeigt, dass die erstern stets kleiner sind, wie das nach den frühern Sätzen auch erwartet werden muss, da die innere Arbeit bei Temperaturänderungen für die Flüssigkeiten eine beträchtlich grössere ist als für die Dämpfe. Bei Brom ist die specifische Wärme des Dampfes auch kleiner als die der festen Substanz, bei Wasser dagegen scheint die specifische Wärme des Dampfes jener des Eises gleich zu sein, ein Umstand, der das eigenthümliche Resultat in sich schliessen würde, dass die innere Arbeit bei dem doch schon beträchtlich überhitzten Wasserdampfe merklich dieselbe sei wie bei dem Eise.

Die vorliegenden Versuche sind noch längst nicht ausreichend, die verschiedenen die Erwärmung der Dämpfe betreffenden Fragen zu beantworten, sie sind besonders nicht geeignet, den Clausius'schen Satz über die wahren specifischen Wärmen zu prüfen, weshalb wir es auch unterlassen, die beobachteten specifischen Wärmen mit den nach der mechanischen Wärmetheorie berechneten zusammenzustellen, wie wir es bei den Gasen gethan haben. Nur möge bemerkt werden, dass die nach dem Clausius'schen Satze berechneten Werthe der specifischen Wärmen fast stets grösser sind als die beobachteten, während die nach der Naumann'schen Methode berechneten kleiner sind, wie die beobachteten Werthe, wie sie es, da bei der Berechnung auf die innere Arbeit nicht Rücksicht genommen ist, sein müssen[1]).

1) Man sehe die Zusammenstellung von *Clausius:* Liebig's Ann. Bd. CXVIII; von *Naumann:* Liebig's Ann. Bd. CXLII.

## §. 75.

**Dichtigkeit der Dämpfe.** Die Dichtigkeit der Dämpfe bezieht man wie diejenige der Gase auf die Dichtigkeit der Luft als Einheit, man bezeichnet also als ihre Dichtigkeit das Verhältniss eines gegebenen Volumen Dampfes bei einer bestimmten Temperatur und unter einem bestimmten Drucke zu dem Gewichte eines eben solchen unter den gleichen Verhältnissen stehenden Volumens atmosphärischer Luft. Bezeichnet demnach $s$ das Gewicht eines Volumens $v$ irgend eines Dampfes, dessen Temperatur $t$ und dessen Spannung $p$ ist, und bezeichnet $s'$ das Gewicht eines gleichen Volumens Luft bei derselben Temperatur und derselben Spannung, so ist die Dichtigkeit $d$ des Dampfes

$$d = \frac{s}{s'}.$$

Das Gewicht $s'$ des Volumens Luft bei der Temperatur $t$ und der Spannung $p$ ist nun nach §. 17

$$s' = v \cdot \delta \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{p}{760},$$

worin $\delta$ das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft bei der Temperatur $0^0$ und dem Drucke $760^{mm}$, also $\delta = 0{,}001293$ ist, und $\alpha$ den Ausdehnungscoefficienten der Luft für $1^0$ C. bedeutet. Setzen wir diesen Werth von $s'$ in den Ausdruck für $d$, so wird

$$d = \frac{s}{v \cdot \delta} \cdot \frac{760}{p} (1 + \alpha t).$$

Wenn nun die Dämpfe den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac ebenso genau folgen als die Gase, und zwar bis zum Momente der Condensation, so muss der so bestimmte Werth von $d$, welche auch die Temperatur sein mag, welche sie besitzen, und der Druck, unter welchem sie stehen, sei der Dampf im Maximum seiner Spannkraft oder nicht, immer derselbe sein, mit Abweichungen nur, welche von derselben Grösse sind wie diejenigen, welche bei den Gasen wegen der nicht ganz strengen Gültigkeit jener beiden Gesetze sich zeigen. Die Untersuchung der Dichtigkeit der Dämpfe wird uns daher den sichersten Aufschluss geben über deren Verhalten, einen weit sicherern als die im §. 65 angeführten vorläufigen Versuche, welche uns den Unterschied zwischen gesättigten und nicht gesättigten Dämpfen erkennen liessen.

Zur Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes in einem gegebenen Falle muss man nach obigem Ausdrucke für $d$ vier Grössen bestimmen, nämlich das Gewicht $s$ des zu untersuchenden Dampfes, sein Volumen $v$ und seine Temperatur $t$ sowie den Druck $p$, unter welchem er steht. Um diese Grössen zu erhalten, gibt es nun vorzugsweise zwei Methoden, die eine, die Gay-Lussac'sche, bestimmt den Raum, welchen eine gewogene Quantität Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur $t$ und Spannung $p$ einnimmt; die andere, die Dumas'sche, bestimmt direkt das Gewicht, welches ein bekanntes Volumen

des Dampfes bei gegebenem $t$ und $p$ besitzt. Die erstere der Methoden ist besonders geeignet für leichtflüchtige, die Dumas'sche dagegen für schwerflüchtige Flüssigkeiten.

Den von Gay-Lussac[1]) angewandten Apparat zeigt Fig. 103. In einem eisernen, etwa zur Hälfte mit Quecksilber angefüllten Gefässe steht eine oben zugeschmolzene, beim Beginne des Versuches vollständig mit Quecksilber gefüllte weite Glasröhre, etwa halb so lang als ein Barometerrohr, dessen Capacität nahe 2 Liter beträgt. Dasselbe bildet also ein abgestürztes Gefässbarometer; es ist genau calibrirt und in Cubikcentimeter getheilt. Dieses Rohr ist bei dem Versuche von einem weitern und längern Glascylinder umgeben, der auf dem Boden des eisernen Gefässes befestigt ist, so dass aber das Quecksilber innerhalb und ausserhalb dieses Cylinders mit einander frei communiciren kann. Der Cylinder wird mit Wasser gefüllt, welches durch einen Rührapparat in steter Bewegung gehalten wird, so dass seine Temperatur überall gleichmässig dieselbe ist. Die Temperatur des Wassers wird durch eingesenkte Thermometer bestimmt.

Fig. 103.



Der ganze Apparat wird auf einen Ofen gesetzt und so bis auf die gewünschte Temperatur erhitzt.

In das weite, mit Quecksilber gefüllte Glasrohr wird nun eine gewogene Quantität Flüssigkeit gebracht, und dann das Volumen bestimmt, welches der aus ihr gebildete Dampf bei einer bestimmten Temperatur und bestimmten Spannung einnimmt. Zu dem Ende verfertigt man kleine Glaskügelchen von sehr dünnem Glase, welche an der einen Seite in ein ganz feines Röhrchen von demselben dünnen Glase verlängert sind, und bestimmt deren Gewicht. Darauf füllt man sie, ähnlich wie man Thermometer füllt, mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und schmilzt das Ansatzröhrchen mit einer Stichflamme zu. Man wiegt sie dann neuerdings und erhält in der Differenz der Gewichte des gefüllten und leeren Kügelchens das Gewicht der eingefüllten Flüssigkeit. Ein solches Kügelchen lässt man dann in die mit Quecksilber gefüllte Röhre aufsteigen, bevor der mit Wasser gefüllte Glascylinder dieselbe umgibt. Wenn dann durch Feuerung im Ofen der Apparat erhitzt wird, so wird durch Ausdehnung der eingeschlossenen Flüssigkeit das Glaskügelchen zersprengt, und die Flüssigkeit in Dampf verwandelt.

Um sicher zu sein, dass alle Flüssigkeit verdampft ist, erwärmt man dann den ganzen Apparat so weit, dass die Spannung des Dampfes, welche man in der Differenz des Barometerstandes und der in dem Glasrohr gehobenen Queck-

1) *Gay-Lussac,* Biot Traité de physique. T. I. p. 291.

silbersäule erhält, kleiner ist als das Maximum der Spannkraft für die erreichte Temperatur, denn wie wir (§. 65) sahen, kann das nur dann eintreten, wenn die Dämpfe nicht mehr mit Flüssigkeit in Verbindung stehen.

Die vier zur Bestimmung der Dampfdichte nothwendigen Grössen $s, v, p, t$ ergeben sich dann folgendermaassen:

Das Gewicht $s$ des Dampfes ist das der verdampften Flüssigkeit, welche in dem Kügelchen in den Apparat gebracht war.

Das Volumen $v$ des Dampfes erhält man aus der Beobachtung des Theilstriches, an welchem das Quecksilber in der Dampfröhre steht. Ist die Anzahl der so abgelesenen Cubikcentimeter gleich $v_0$, und ist $\beta$ der cubische Ausdehnungscoefficient des Glases und $t$ die Temperatur desselben, so ist $v_0 (1 + \beta t)$ das Volumen des Dampfes bei der Temperatur $t$.

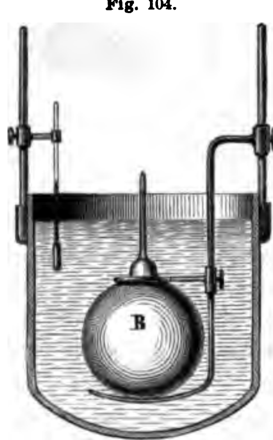
Die Spannung $p$ des Dampfes ist gleich der auf $0^0$ reducirten Differenz zwischen der Höhe des Barometers und der Höhe der in der Dampfröhre gehobenen Quecksilbersäule.

Die Temperatur $t$ ist die mit den Thermometern beobachtete Temperatur des die Dampfröhre umgebenden Wassers.

Man hat somit alle Grössen, welche zur Bestimmung der Dichtigkeit $d$ des Dampfes erforderlich sind.

Den zur Bestimmung der Dampfdichte nach der zweiten Methode von Dumas[1]) benutzten Apparat zeigt Fig. 104. In einen Ballon $B$, dessen Hals in eine feine Spitze ausgezogen, und dessen Gewicht genau bestimmt ist, bringt man eine hinreichende Quantität der Substanz, deren Dampfdichte man bestimmen will, und befestigt dann denselben, wie die Figur es zeigt, in einem Bade von Oel oder auch je nach der Höhe des Siedepunktes der Substanz in einem Bade, welches durch eine leichtflüssige Metalllegirung gebildet wird. Man erhitzt dasselbe dann so weit, dass die Substanz in lebhaftes Sieden versetzt wird, was man daran erkennt, dass ein kräftiger Dampfstrom aus der Spitze entweicht, und erwärmt schliesslich noch bis 30 oder $40^0$ über die Siedetemperatur. Wenn alle Substanz dann vollständig verdampft ist, was man daran erkennt, dass der erwähnte Dampfstrom aufhört, so schmilzt man die Spitze des Ballons mit einer Stichflamme zu, indem man zugleich den Barometerstand beobachtet und an den im Bade befindlichen Quecksilber- oder Luftthermometern die Temperatur desselben bestimmt. Durch das Sieden der Flüssigkeit und den kräftigen Dampfstrom ist dann alle Luft aus dem Apparate vertrieben und derselbe nur mehr mit Dampf gefüllt, dessen Temperatur gleich


Fig. 104.




1) *Dumas*, Poggend. Ann. Bd. IX. Ann. de chim. et de phys. T. XXXIII.

derjenigen des Bades und dessen Spannung gleich ist dem beim Zuschmelzen der Spitze beobachteten Barometerstande. Von den vier zu bestimmenden Grössen sind somit schon zwei bestimmt.

Um nun *s* und *v* zu erhalten, wiegt man zunächst den zugeschmolzenen Ballon, nachdem er erkaltet ist. Man reducirt nach den im §. 16 angegebenen Regeln das Gewicht des Ballons auf den luftleeren Raum, und erhält dann in der Differenz des so bestimmten Gewichtes und des vorher bestimmten Gewichtes der Hülle das Gewicht *s* des in dem Ballon enthaltenen Dampfes. Um das Gewicht des Ballons auf den luftleeren Raum reduciren zu können, ist es nothwendig, sein Volumen bei $0^0$ zu kennen. Um das zu erhalten und dadurch zugleich das Volumen des Dampfes zu bestimmen, bricht man die Spitze unter Wasser oder unter Quecksilber ab. Da durch die Abkühlung die Dämpfe sich condensirt haben, so dringt die Flüssigkeit in den Ballon ein und erfüllt ihn vollständig. Man wiegt den Ballon wieder und erhält dann aus der bekannten Dichtigkeit der eingefüllten Flüssigkeit, der Temperatur derselben, dem Ausdehnungscoefficienten des Glases, sowie dem bei der Wägung beobachteten Barometerstand und dem gefundenen Gewichte nach §. 16 das Volumen des Ballons bei $0^0$ und daraus mit dem bekannten Ausdehnungscoefficienten des Glases sein Volumen bei der Temperatur des Bades, somit das des Dampfes.

Bei diesen Bestimmungen wird die Spannung des Dampfes in der niedrigen Temperatur beim Einfüllen des Wassers oder Quecksilbers und der Raum, den die dann nicht condensisten Dämpfe einnehmen, vernachlässigt, deshalb ist in dieser Weise das Dumas'sche Verfahren nur für schwerflüchtige Flüssigkeiten brauchbar. Regnault[1]) hat indessen durch eine kleine Verbesserung dieses Verfahren auch für leichtflüchtige Flüssigkeiten brauchbar gemacht und zu einigen Bestimmungen der Dichtigkeit des Wasserdampfes angewandt.

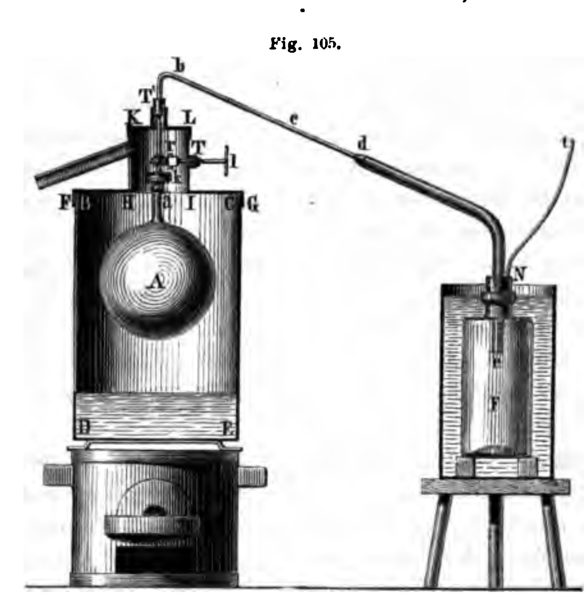
Regnault nahm zu dem Zwecke einen grossen, mit einem Hahne versehenen Ballon, wie er sie zur Bestimmung der Dichtigkeit der Gase angewandt hatte, dessen Capacität vorher auf das genaueste bestimmt war, und brachte in denselben eine Quantität Wasser. Der Ballon wurde dann mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt und möglichst luftleer gepumpt. Das Wasser in demselben kommt dann zum Sieden, und durch fast eine Stunde fortgesetztes Pumpen wird dann zugleich mit dem gebildeten Dampfe alle Luft fortgenommen. Der Hahn wird dann geschlossen, und der Ballon *A*, wie Fig. 105 zeigt, in ein grosses Blechgefäss *BCDE* eingesetzt, derart, dass der Hahn *r* der Oeffnung *T* gegenüber steht. Das Gefäss *BCDE*, welches bis zu einer Höhe von 2 Decimeter mit Wasser gefüllt ist, steht auf einem Ofen. An den Hals des Ballons bei *T'* wird dann ein Rohr *bc* befestigt, welches in das Rohr *de* eingesteckt wird. Letzteres ist luftdicht bis in die grosse Flasche *F* ein-

1) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XV. Poggend. Ann. Bd. LXV.

geführt, welche in einem grossen, mit Wasser gefüllten Kasten steht und so auf der Temperatur der Umgebung gehalten wird. Durch das ebenfalls luftdicht in die Flasche $F$ eingeführte Rohr $t$ steht dieselbe mit einer Luftpumpe und einem Manometer in Verbindung.

Man pumpt nun etwas Luft aus der Flasche $F$, bringt das Wasser im Kasten $BCDE$ in ein lebhaftes Sieden, und öffnet dann den Hahn $r$. Das Wasser des Ballon $A$ destillirt dann in die Flasche $F$ hinüber und nach einiger Zeit ist der Ballon nur mehr mit Dampf von der Temperatur des siedenden Wassers und der Spannung angefüllt, welche das mit $F$ in Verbindung stehende Manometer angibt. Man schliesst dann den Hahn $r$, und wiegt den Ballon, nachdem er abgekühlt und getrocknet ist, mit den §. 16 angegebenen Vorsichtsmassregeln. Man hat so schon alle Daten, um die Dichtigkeit des Dampfes zu bestimmen, indem man aus der Capacität des Ballons das Volumen des Dampfes und aus der Differenz des zuletzt bestimmten und des früher gefundenen Gewichtes des Ballons das Gewicht des in ihm enthaltenen Dampfes erhält. Genauer verfährt man aber mit Regnault so, wenn man nach der Wägung den Ballon wieder wie vorher in den Kasten einsetzt, bis zum Sieden erhitzt, dann in der Flasche $F$ einen möglichst luftleeren Raum herstellt und wieder den Hahn $r$ öffnet. Der grösste Theil des in $A$ vorhandenenen Dampfes geht dann in die Flasche $F$ über und es bleibt nur so viel Dampf zurück, als den Ballon $A$ bei der Temperatur des siedenden Wassers und dem kleinen in $F$ noch stattfindenden Drucke erfüllen kann.

Fig. 105.




Man schliesst dann nach einiger Zeit wieder den Hahn $r$ und bestimmt das Gewicht des Ballons neuerdings. Die Differenz des jetzt gefundenen und des bei der ersten Wägung erhaltenen Gewichtes ist dann das Gewicht des Dampfes, welches den Ballon $A$ bei der Temperatur $T$ des siedenden Wassers und unter einem Drucke erfüllt, der gleich ist der Differenz der Manometerstände bei dem ersten und zweiten Versuche. Da man nun die Capacität $v$ des Ballon bei $100^0$ kennt, so hat man alle Daten, um nach der Gleichung

$$d = \frac{s}{v \cdot \delta} \cdot \frac{760}{p} \cdot (1 + \alpha t)$$

die Dichtigkeit des Dampfes zu bestimmen.

Zu einer andern Reihe von Versuchen über die Dichtigkeit des Wasserdampfes, besonders in niedrigern Temperaturen, wandte Regnault die Gay-Lussac'sche Methode an, aber in sehr verbesserter Weise[1]). Der benutzte Apparat war der §. 67 (Fig. 94) beschriebene mit der §. 72 angeführten Abänderung, dass der Ballon $A$ mit einem Manometer in Verbindung stand. Die Capacität des Ballon $A$ mit einem Stücke des Manometerrohres, welches durch eine Marke bestimmt war, wurde genau gemessen und dann in den Ballon $A$ ein Sprengkügelchen gebracht, welches eine genau gewogene Wassermenge enthielt, und zwar, wir man vorher durch annähernde Rechnungen bestimmt hatte, so viel, dass der abgemessene Raum bei 30⁰ nicht mehr mit Wasserdampf gesättigt war. Die Luft wurde dann aus dem Ballon $A$ möglichst vollständig ausgepumpt und der Druck der zurückgebliebenen am Manometer genau gemessen. Dann wurde das Kügelchen zersprengt und die Temperatur des Apparates so weit erhöht, dass die am Manometer beobachtete Spannkraft des Dampfes kleiner war als das Maximum für die erreichte Temperatur. Es wurde dabei immer durch Nachfüllen von Quecksilber in den offenen Schenkel des Manometers oder durch Ablassen desselben dafür gesorgt, dass in dem mit dem Ballon gemeinschaftenden Schenkel das Quecksilber an dem erwähnten Merkstriche stand. Man beobachtet dann bei einem bestimmten Versuche die Temperatur des Bades, die Spannung des Dampfes und hat dann alle Daten zur Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes.

Kleine Modificationen an den von Gay-Lussac und Dumas aufgestellten Methoden sind später von verschiedenen Chemikern angegeben worden, so von Deville[2]), der die Glaskugel bei der Methode von Dumas durch ein Porcellangefäss ersetzte, um auch solche Substanzen auf ihre Dampfdichten zu untersuchen, welche erst in Temperaturen sieden, bei denen das Glas schmilzt, von Bunsen[3]), der den Erhitzungsapparat veränderte, von Hofmann[4]) u. a. Da die Methoden indess dadurch im Princip nicht verändert werden, ist es nicht nöthig specieller auf diese Modification einzugehen.

Die ältern Versuche über die Dichtigkeit der Dämpfe wurden unter der Voraussetzung angestellt, dass die Dämpfe bis zu dem Momente der Condensation, wenigstens mit grösster Annäherung, den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac folgen, dass also die Dichtigkeit der Dämpfe in dem angegebenen Sinne constant sei. Man bestimmte daher nur für irgend eine Temperatur und irgend einen Druck die Dichtigkeit der Dämpfe, und zwar, wie aus den an-

---

1) *Regnault* a. a. O.
2) *Deville* und *Troost*, Comptes Rendus. T. XLV. p. 821.
3) *Bunsen*, Liebig's Ann. Bd. CXLI.
4) *Hofmann*, Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft. Bd. I.

geführten Methoden hervorgeht, immer bei einem Drucke, welcher mehr oder weniger weit von dem Maximum der Spannkraft für die Temperatur des Versuches entfernt war.

In dieser Weise ist besonders von den Chemikern die Dampfdichte der meisten verdampfbaren Substanzen bestimmt worden, wobei in neuerer Zeit, als die gleich zu besprechenden Erfahrungen bekannt wurden, stets dafür gesorgt wurde, dass der Dampf bei den Versuchen weit vom Maximum der Spannkraft entfernt war. Für die Chemie gewann die Bestimmung der Dampfdichten nämlich ein grosses Interesse, als sich herausstellte, dass dieselbe ein wesentliches Hülfsmittel zur Feststellung der Molekularformel der chemischen Verbindungen sei. Es zeigt sich nämlich, dass die Dampfdichte stets dem Molekulargewicht einer chemischen Verbindung proportional ist, oder dass, wenn man die Dampfdichten und die Molekulargewichte einer Substanz auf dieselbe Einheit bezieht, diese beiden Grössen durch dieselbe Zahl dargestellt werden. Das Molekulargewicht der Chemiker bezeichnet das relative Gewicht der Moleküle, das heisst der kleinsten Mengen der betreffenden Substanzen, welche für sich eine selbständige Existenz haben können. Bei dieser Bedeutung des Molekulargewichtes ergibt sich die Proportionalität von Dampfdichte und Molekulargewicht schon aus dem bereits §. 55 erwähnten, in der Chemie jetzt allgemein angenommenen Satze von Avogrado, dass in gleichen Volumen der gasformigen Verbindungen, wenn sie unter denselben Verhältnissen des Druckes und der Temperatur genommen werden, die gleiche Anzahl von Molekülen vorhanden sei. Denn in dem Falle muss sich das Gewicht gleicher Volume verhalten wie das Gewicht der einzelnen Moleküle. Dieser Satz, den wir bei Berechnung der specifischen Wärmen der Gase bereits benutzten, wird nun ausreichend bestätigt durch die beobachteten Dampfdichten, wie folgende Tabelle einer Reihe von Dampfdichten, welche den Handbüchern der Chemie entnommen sind, zeigt.

| Namen der Substanzen | Molekular-formeln | Dampfdichte bezogen | | Molekular-gewicht |
|---|---|---|---|---|
| | | auf Luft = 1 | Wasserst. = 2 | |
| Sauerstoff | $O_2$ | 1,1056 | 32 | 32 |
| Wasserstoff | $H_2$ | 0,0691 | 2 | 2 |
| Stickstoff | $N_2$ | 0,9713 | 28,1 | 28 |
| Chlor | $Cl_2$ | 2,453 | 71,19 | 71 |
| Jod | $J_2$ | 8,802 | 254,73 | 254 |
| Brom | $Br_2$ | 5,400 | 156,27 | 160 |
| Arsen | $As_4$ | 10,357 | 300,107 | 300 |
| Phosphor | $P_4$ | 4,388 | 126,98 | 124 |
| Quecksilber | $Hg$ | 6,976 | 201,90 | 200 |
| Schwefel | $S_2$ | 2,211 | 64,06 | 64 |
| Aether | $C_4 H_{10} O_2$ | 2,565 | 74,33 | 74 |

| Namen der Substanzen | Molekular-formeln | Dampfdichte bezogen | | Molekular-gewicht |
|---|---|---|---|---|
| | | auf Luft = 1 | Wasserst. = 2 | |
| Aethylalkohol . . . | $C_2 H_6 O$ | 1,613 | 46,68 | 46 |
| Arsenwasserstoff. . | $As H_3$ | 2,695 | 78,09 | 78 |
| Benzol . . . . . . . | $C_6 H_6$ | 2,752 | 79,76 | 78 |
| Chlorwasserstoff . . | $H Cl$ | 1,247 | 36,10 | 36,5 |
| Cyan . . . . . . . . | $C_2 N_2$ | 1,806 | 52,26 | 52 |
| Cyanwasserstoff . . | $C N H$ | 0,947 | 27,40 | 27 |
| Essigsäure . . . . . | $C_2 H_4 O_2$ | 2,08 | 60,29 | 60 |
| Jodwasserstoff . . . | $JH$ | 4,35 | 125,71 | 128 |
| Kohlenoxyd . . . . | $CO$ | 0,967 | 27,98 | 28 |
| Kohlensäure . . . . | $CO_2$ | 1,524 | 44,10 | 44 |
| Stickoxydul . . . . | $N_2 O$ | 1,524 | 44,10 | 44 |
| Wasser . . . . . . . | $H_2 O$ | 0,623 | 18,03 | 18 |

Die Zahlen vorstehender Tabelle genügen, um die Richtigkeit des oben erwähnten Satzes zu zeigen. Derselbe gilt natürlich nur, wenn man die Dämpfe so weit von dem Zustande der Sättigung betrachtet, dass man ihre Dichte constant setzen kann, dass sie sich also verhalten wie die Gase. Daher erklären sich, abgesehen von den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern bei der Bestimmung der Dampfdichten, die Unterschiede zwischen den auf Wasserstoff gleich 2 bezogenen Dampfdichten und den Molekulargewichten, welche die erstern fast stets zu gross erscheinen lassen. Es ist indess zu beachten, dass die Unterschiede in den beiden letzten Columnen durch sehr kleine Differenzen in den Dampfdichten erklärt werden, so würde z. B. beim Phosphor die gefundene Dichte nur um 0,103 kleiner zu nehmen sein, um die Dichte auf Wasserstoff gleich 2 bezogen gleich 124 werden zu lassen.

Eine eigenthümliche Folgerung des Satzes ist, dass Körper gleichen Molekulargewichtes auch gleiche Dampfdichten haben, einerlei welches im übrigen die Zusammensetzung derselben ist. Die vorstehende Tabelle gibt mehrere Belege dieser Folgerung, Stickstoff und Kohlenoxyd, Stickstoffoxydul und Kohlensäure haben gleiches Molekulargewicht und gleiche Dampfdichte.

Die Wichtigkeit dieser Beziehung zwischen Dampfdichte und Molekulargewicht in chemischer und physikalischer Hinsicht leuchtet ein; für den Chemiker ist sie vielfach das einzige Mittel, um das Molekulargewicht einer Verbindung zu erkennen, so z. B. bei den polymeren Kohlenwasserstoffen, für welche die Analyse nur die Form $C_n H_m$ ergibt, ohne die absoluten Werthe von $n$ und $m$ bestimmen zu können. Es genügt zu dieser Ableitung des Molekulargewichtes schon eine annähernde Bestimmung der Dampfdichte, indem es sich nach Erkennen der elementaren Zusammensetzung eines Stoffes nur mehr darum handelt zu bestimmen, welche Anzahl von Atomen im Molekül

vereinigt sind[1]). In physikalischer Beziehung ist jener Satz deshalb von Bedeutung, weil man nach demselben aus dem Molekulargewicht die Dampfdichte ableiten kann, also weiss, welcher Grenze sich dieselbe annähern muss. Gerade dadurch ist derselbe von Bedeutung geworden, indem er viel zu der Erkenntniss beigetragen hat, dass die Dämpfe nicht bis zum Maximum der Spannung den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac folgen.

Dass das nicht der Fall ist, geht schon aus ältern Versuchen von Cagniard de la Tour[2]) hervor, welche eine sehr starke Abweichung gewisser Dämpfe sowohl vom Mariotte'schen als vom Gay-Lussac'schen Gesetze zeigten. Cagniard de la Tour schloss verschiedene Flüssigkeiten, z. B. Aether, Schwefelkohlenstoff, in den kurzen und weiten Schenkel eines Uförmigen Rohres, dessen enger und langer Schenkel Luft enthielt, welche durch eine Quecksilbersäule in der Biegung des Rohres von der Flüssigkeit getrennt war (Fig. 106). Beide Schenkel waren oben zugeschmolzen, und die Wände sehr dick, so dass er den Apparat sehr weit erhitzen konnte, ohne sein Springen befürchten zu müssen. Bei langsamer Erwärmung des kurzen Schenkels bemerkte Cagniard de la Tour, dass in hoher Temperatur die Flüssigkeiten sich sehr stark ausdehnten und endlich bei einer bestimmten hohen Temperatur sich ganz und gar in Dampf verwandelten, dessen Volumen und dessen Spannkraft, welche gemessen wurde durch die gehobene Quecksilbersäule $ab$ und die Compression der im langen Schenkel eingeschlossenen Luft, keineswegs mit den Resultaten der obigen Rechnungen übereinstimmten. Als Cagniard de la Tour in den kürzeren Schenkel Aether eingeschlossen hatte, fand er, dass derselbe bei 187° C. vollständig in Dampf verwandelt wurde, und dass bei einer Spannkraft des Aetherdampfes von 37,5 Atmosphären das Volumen des Dampfes nicht ganz dreimal, nämlich $\frac{20}{7}$, so gross war als dasjenige des flüssigen Aethers. Da die Dichtigkeit des Aethers in Bezug auf Wasser gleich 0,711 ist, so ergibt sich daraus die Dichtigkeit des Aetherdampfes in Bezug auf Wasser bei einer Spannung von 37,5 Atmosphären und der Temperatur 187° zu 0,248.

Fig. 106.

Die Dichtigkeit des Aetherdampfes fand Gay-Lussac gleich 2,586 derjenigen der Luft. Unter der Voraussetzung berechnet, dass der Aetherdampf wie die atmosphärische Luft beim Erwärmen sich ausdehne, ist die Dichtigkeit des Aetherdampfes demnach unter 760$^{mm}$ Druck und bei 0° in Bezug auf Wasser

$$d' = 2{,}586 \,.\, 0{,}001293 = 0{,}003343.$$

Vorausgesetzt, dass der Aetherdampf dem Mariotte'schen Gesetze folge,

1) Man sehe das Weitere in den Lehrbüchern der Chemie, wie *Kekulé*, Lehrbuch der organischen Chemie. Bd. I. *Kopp*, Lehrbuch der theoretischen Chemie als 1. Band von Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie.

2) *Cagniard de la Tour*, Ann. de chim. et de phys. T. XXI u. XXII.

wird dann die Dichtigkeit bei einer Spannung desselben von 37,5 Atmosphären und der Temperatur $0^0$

$$d'' = 0{,}003343 \,.\, 37{,}5 = 0{,}1253$$

und bei der Temperatur $187^0$

$$d = \frac{0{,}1253}{1 + 187 \,.\, 0{,}00366} = \frac{0{,}1253}{1{,}624} = 0{,}08.$$

Nach der von Gay-Lussac beobachteten Dampfdichte und daraus unter den obigen Voraussetzungen berechnet, findet man also die Dichtigkeit des Aetherdampfes ungefähr dreimal kleiner, wie Cagniard de la Tour sie gefunden hat.

Bei weiterer Steigerung der Temperaturen und constantem Volumen des Dampfes fand dann Cagniard de la Tour folgende Spannungen.

| Temperatur | Spannkraft in Atmosphären | Temperatur | Spannkraft in Atmosphären |
|---|---|---|---|
| 187,5 | 37,5 | 262,5 | 92,3 |
| 200 | 48,5 | 275 | 104,1 |
| 212,5 | 59,7 | 287,5 | 112,7 |
| 225 | 68,8 | 300 | 119,4 |
| 237,5 | 78,0 | 312,5 | 123,7 |
| 250 | 86,3 | 350 | 130,9. |

Wäre die Dichtigkeit des Dampfes constant gewesen, so müssten die Spannkräfte sich verhalten

$$p : p' = 1 + \alpha t : 1 + \alpha t',$$

worin $p$, $t$; $p'$, $t'$ die zusammengehörigen Spannkräfte und Temperaturen, und $\alpha$ den Ausdehnungscoefficienten 0,00366 bedeutet. Denn wir hatten für die Dichtigkeit $d$ der Dämpfe in Bezug auf Luft, welche unter den gleichen Verhältnissen steht

$$d = \frac{s}{v \,.\, \delta} \cdot \frac{760}{p} (1 + \alpha t)$$

oder

$$p = \frac{s}{v \,.\, \delta} \cdot \frac{760}{d} (1 + \alpha t).$$

Da nun hier Gewicht und Volumen des Dampfes constant sind, so folgt für verschiedene Temperaturen bei constantem $d$ die angegebene Beziehung zwischen $p$ und $t$. Man sieht indess, dass die Spannkräfte $p$ viel rascher wachsen, als sie hiernach thun müssten, denn berechnen wir z. B. aus $p = 48{,}5$ bei $t = 200$ hiernach $p'$ für $t = 300$, so müsste

$$p' = \frac{48{,}5 \,.\, (1 + \alpha \,.\, 300)}{1 + \alpha \,.\, 200} = \frac{48{,}5 \,.\, 2{,}1}{1{,}732} = 58{,}9,$$

also ungefähr halb so gross sein, als sie beobachtet wurde. Da nun aus obiger Gleichung für $p$ oder $d$ folgt

$$p \,.\, d : p' \,.\, d' = 1 + \alpha t : 1 + \alpha t',$$

so ergibt sich, dass bei $300^0$ die Dichtigkeit der Schwefelätherdämpfe nur

ungefähr halb so gross ist als bei 200$^0$, wenn die Dichtigkeit der Luft unter den gleichen Verhältnissen gleich 1 gesetzt wird.

Die Versuche von Cagniard de la Tour sind nicht hinlänglich genau, um zu verfolgen, in welcher Weise die Dichtigkeit der Dämpfe mit Druck und Temperatur sich ändert. Einige Versuche von Bineau[1]) indessen über die Dichtigkeit der Ameisensäure bei constanter Temperatur und unter verschiedenem Drucke, sowie von Cahours[2]) über die Dichtigkeit der Essigsäure unter constantem Drucke und bei verschiedener Temperatur zeigen, dass das Mariotte'sche Gesetz bei Dämpfen unter einem vom Maximum der Spannkraft entfernten Drucke, und das Gay-Lussac'sche bei Temperaturen, welche weit von derjenigen entfernt sind, bei welcher der Dampf für den angewandten Druck gesättigt ist, gültig sind, dass aber die Dichtigkeit der Dämpfe sehr rasch zunimmt, wenn sie sich dem Zustande der Sättigung nähern. Bineau wandte die Methode von Gay-Lussac an, er brachte eine gewogene Menge Ameisensäure in den Apparat und beobachtete bei constanter Temperatur die Spannkraft der Dämpfe, indem er das Volumen derselben variirte. Die Dichtigkeit der Dämpfe wurde dann nach der einfachen Gleichung berechnet.

| Temperatur = 15$^0$ C. | | Temperatur = 20$^0$ C. | | Temperatur = 30$^0$ C. | |
|---|---|---|---|---|---|
| Spannkr. | Dichte | Spannkr. | Dichte | Spannkr. | Dichte |
| 2$^{mm}$,60 | 2,87 | 2,70 | 2,80 | 3,80 | 2,61 |
| 7,60 | 2,93 | 8,00 | 2,85 | 8,80 | 2,70 |
| 15,80 | 3,08 | 16,70 | 2,94 | 18,30 | 2,76 |
| 20,50 Max. | — | 24,20 | 3,15 | 27,80 | 2,81 |
| | | 30,00 Max. | | 50,00 Max. | |

Man sieht daraus, wie bei ein und derselben Temperatur die Dichtigkeit der Dämpfe mit wachsendem Drucke stetig wächst, wie also die Dämpfe der Ameisensäure dem Mariotte'schen Gesetze in der Nähe des Spannkraftsmaximum nicht folgen. Je weiter aber die Dämpfe bei gegebener Temperatur von dem Maximum der Spannkraft entfernt sind, um so geringer ist die Abweichung derselben von dem Mariotte'schen Gesetz. Wie gross die Abweichungen von dem Gesetze sind, erhalten wir, wenn wir die Quotienten $\frac{d'}{d}$ aus den auf einander folgenden Dichtigkeiten bilden; dieselben wären gleich 1, wenn die Dämpfe dem Mariotte'schen Gesetze folgten.

Führen wir diese Rechnungen aus, so erhalten wir für diese Quotienten

bei 15$^0$ . . . 1,023 ; 1,076 .
bei 20$^0$ . . . 1,017 ; 1,050 ; 1,125
bei 30$^0$ . . . 1,037 ; 1,055 ; 1,076,

1) *Bineau*, Jamin, Cours de physique. T. II.
2) *Cahours*, Comptes Rendus XX. p. 51.

worin für $d$ immer die bei der kleinsten Spannung beobachtete Dichtigkeit eingesetzt ist.

Cahours wandte bei seinen Versuchen die Methode von Dumas an, er bestimmte also die Dichtigkeit immer unter demselben, dem der Atmosphäre gleichen Druck. Er gelangte dabei zu folgenden Resultaten.

Essigsäuredampf.

| Temperatur | Dichtigkeit | Temperatur | Dichtigkeit |
|---|---|---|---|
| 125° C. | 3,20 | 219° C. | 2,17 |
| 130° „ | 3,12 | 230° „ | 2,09 |
| 140° „ | 2,90 | 250° „ | 2,08 |
| 150° „ | 2,75 | 280° „ | 2,08 |
| 160° „ | 2,48 | 300° „ | 2,08 |
| 171° „ | 2,42 | 321° „ | 2,08 |
| 190° „ | 2,30 | 327° „ | 2,08 |
| 200° „ | 2,22 | 338° „ | 2,08 |

Daraus, dass die Dichtigkeit des Dampfes mit steigender Temperatur abnimmt, ergibt sich, dass die Ausdehnung desselben stärker ist als diejenige der atmosphärischen Luft. Der Ausdehnungscoefficient des Dampfes nähert sich aber um so mehr demjenigen der atmosphärischen Luft, je höher die Temperatur steigt, da die Dichtigkeit des Dampfes sich um so mehr einem constanten Werthe nähert, welchen sie bei 250° erreicht.

Zu ganz ähnlichen Resultaten gelangte Horstmann[1]) bei nach derselben Methode, oder vielmehr nach der von Bunsen modificirten Dumas'schen Methode angestellten Versuchen mit Aether, Wasser und Essigsäure.

Auch aus von Hirn[2]) nach einer im Princip der Dumas'schen gleichen Methode angestellten Versuchen mit Wasserdampf ergibt sich im Grossen und Ganzen derselbe Verlauf. Hirn gibt folgende Volume für die Gewichtseinheit Wasserdampf, wobei als Einheit des Volumens das Kubikmeter, als Einheit des Gewichtes das Kilogramm genommen ist, bei dem Drucke einer Atmosphäre:

| Temperatur | Volume | Temperatur | Volume |
|---|---|---|---|
| 100° C. | 1,6504 | 162° C. | 1,93 |
| 118°,5 „ | 1,74 | 200° „ | 2,08 |
| 141° „ | 1,85 | 205° „ | 2,14 |
| 148°,5 „ | 1,87 | 246°,5 „ | 2,29 |

Wir können aus diesen Beobachtungen annähernd den Gang der Ausdehnungscoefficienten, wenn der Wasserdampf bei constantem Drucke erhitzt wird, in folgender Weise ableiten. Bezeichnen wir das Volumen des Wasser-

1) *Horstmann,* Liebig's Ann. VI. Supplementband.

2) *Hirn,* Théorie mécanique de la chaleur (erste Aufl.). Paris 1862.

dampfes unter 760mm Druck bei 0° mit $v_0$, so erhalten wir für das Volumen bei 100°

$$v_1 = v_0\,(1 + \alpha\,.\,100),$$

wenn $\alpha$ den mittlern Ausdehnungscoefficienten des Dampfes von 0° bis 100° bedeutet. Für das Volumen bei 118°,5 erhalten wir in derselben Weise

$$v_2 = v_0\,(1 + \alpha_1\,.\,118{,}5),$$

worin $\alpha_1$ jetzt den mittlern Ausdehnungscoefficienten von 0° bis 118°,5 bezeichnet. Nehmen wir nun an, was bei der immerhin kleinen Temperaturdifferenz von 18° nicht sehr weit von der Wahrheit entfernt sein wird, dass $\alpha_1 = \alpha$, so können wir $\alpha$ aus der Gleichung berechnen

$$\alpha = \frac{v_2 - v_1}{v_1\,.\,118{,}5 - v_2\,.\,100} = 0{,}004187.$$

Mit Hülfe des so gefundenen $\alpha$ finden wir $v_0$ aus

$$v_0 = \frac{v_1}{1 + \alpha\,.\,100} = 1{,}163$$

und mit diesem Werthe von $v_0$ aus

$$v = v_0\,(1 + \alpha t)\ ;\quad \alpha = \frac{v - v_0}{v_0\,t}$$

die Ausdehnungscoefficienten von 0 bis $t$, indem wir für $v$ und $t$ die verschiedenen von Hirn gefundenen Werthe einsetzen. In dieser Weise erhält man

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ausdehnungscoefficienten | von 0° | bis | 118,5 | = 0,004187 |
| " | " 0° | " | 141 | = 0,004189 |
| " | " 0° | " | 162 | = 0,004071 |
| " | " 0° | " | 200 | = 0,003938 |
| " | " 0° | " | 246,5 | = 0,003799. |

Wie man sieht, nimmt der Ausdehnungscoefficient mit steigender Temperatur ab, indem er sich allmählich demjenigen der Gase, 0,00366, annähert.

Im wesentlichen dieselben Resultate erhielten Regnault[1]) für den Wasserdampf in niedrigerer Temperatur und Horstmann für einige andere Dämpfe nach der Gay-Lussac'schen Methode. Die von Regnault nach der vorhin beschriebenen Methode erhaltenen Resultate zeigt folgende Tabelle.

1) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XV.

| Temperatur | Spannkraft des Dampfes $s$ | Spannkraft im Maximum $S$ | $\frac{s}{S}$ | Dichtigkeit |
|---|---|---|---|---|
| ° C. | Mm. | Mm. | | |
| 30,82 | 32,14 | 32,14 | 1,000 | 0,64693 |
| 31,23 | 32,66 | 33,86 | 0,964 | 0,63849 |
| 31,54 | 33,24 | 34,46 | 0,964 | 0,62786 |
| 32,37 | 33,49 | 38,47 | 0,870 | 0,62499 |
| 37,05 | 34,19 | 46,82 | 0,733 | 0,62140 |
| 41,51 | 34,65 | 59,51 | 0,582 | 0,62195 |
| 41,88 | 34,61 | 60,68 | 0,570 | 0,62333 |
| 45,78 | 35,22 | 74,33 | 0,474 | 0,62003 |
| 48,38 | 35,48 | 84,84 | 0,418 | 0,62046 |
| 55,41 | 36,23 | 119,84 | 0,302 | 0,62078 |

Man ersieht aus diesen Versuchen wieder, dass in der Nähe der Sättigungstemperatur die Dichtigkeit grösser wird, dass aber, sobald die Spannung des Dampfes bei gegebener Temperatur nur ungefähr 0,85 von derjenigen ist, welche der Dampf im Maximum seiner Spannkraft besitzen würde, die Dichtigkeit constant wird, so dass von da an die Anwendung des Gay-Lussac'schen Gesetzes auf die Dämpfe gestattet ist.

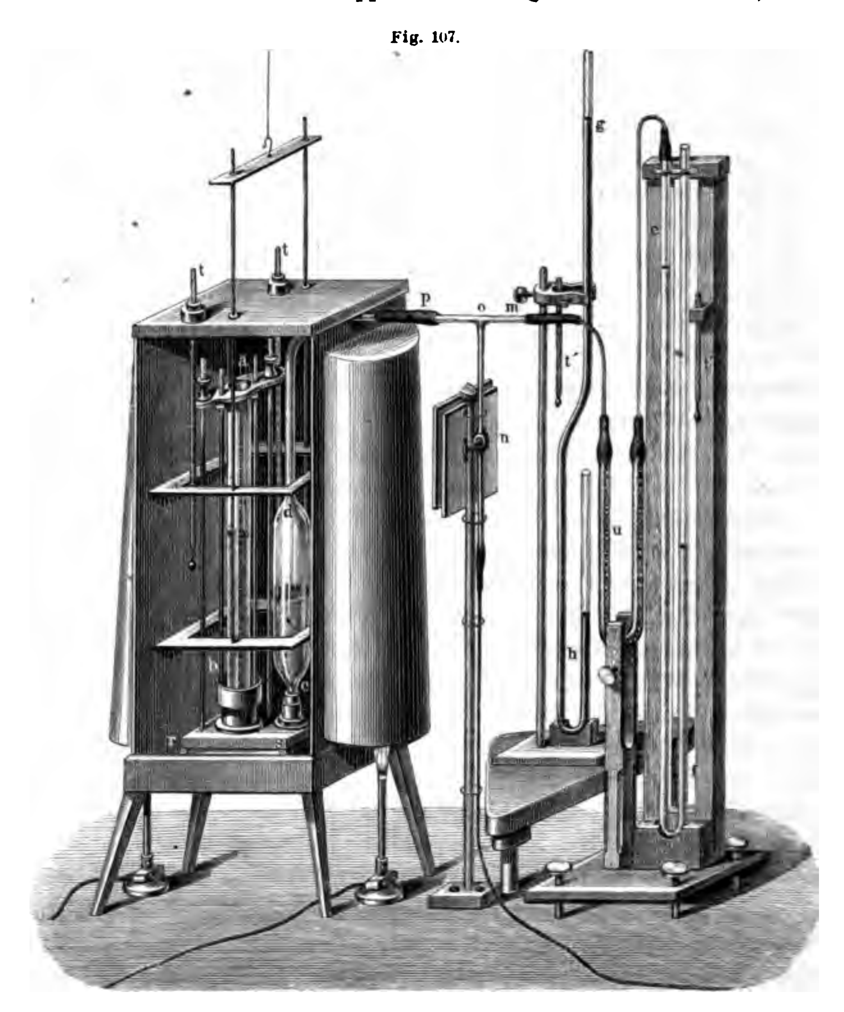
Eine genauere Untersuchung, wie weit die Dämpfe vom Mariotte'schen Gesetze abweichen, ist später von Fairbairn und Tate[1]) und besonders von Herwig[2]) unternommen worden. Fairbairn und Tate suchten die Dichtigkeit des gesättigten Wasserdampfes für eine Reihe von Temperaturen und die Ausdehnungscoefficienten des Dampfes bei weiterer Erwärmung des gesättigten Dampfes zu bestimmen, während Herwig das Verhalten des Dampfes bei constanter Temperatur unter verschiedenem Drucke, und unter constantem Drucke bei verschiedener Temperatur verfolgte.

Herwig benutzte dazu einen von mir construirten Apparat, der sämmtliche Verhältnisse der Dämpfe unabhängig von einander zu variiren gestattete. Die Einrichtung desselben zeigt Fig. 107. Das zur Dampferzeugung bestimmte getheilte und sorgfältig calibrirte Rohr *ab*, 50 Cm. lang, 4 Cm. weit, ist in eine oben trichterförmige auf die schmiedeeiserne Platte *rs* aufgesetzte Eisenhülse mit einem Kautschukpfropfen fest und luftdicht eingesetzt. Durch einen in der Platte *rs* ausgebohrten Kanal communicirt dann das Innere des Rohres *ab* mit dem Innern des in eine kleinere ebenfalls auf *rs* befestigte Hülse eingesetzten Rohres *cd*, welches etwa 30 Cm. lang und 7 Cm. weit ist. Das obere Ende des Rohres *cd* ist in eine enge Röhre ausgezogen und bei *p* luftdicht mit dem ⊤förmigen Rohr *pmn* verbunden, dessen einer Schenkel zu dem Mano-

1) *Fairbairn* und *Tate*, Philosophical Magazin. IV. Series. Vol. XXI.
2) *Herwig*, Poggend. Ann. Bd CXXXVII.

meter *ef* führt, während der andere das Innere des Rohres *cd* und der zum Manometer führenden Röhrenleitung mit einer Luftpumpe in Verbindung setzt. Mit Hülfe der letztern, die auch als Compressionspumpe wirken kann, kann man dann im Innern des Apparates beliebige Drucke herstellen, welche

Fig. 107.




aus dem Stande des Manometers und des daneben aufgestellten Barometers *gh* sich ergeben. Um den im Innern des Apparates hergestellten Druck constant zu halten, kann die zur Luftpumpe führende Röhrenleitung durch den Glashahn *n* abgesperrt werden. Damit bei Ueberdrucken im Innern des Apparates die Röhre *ab* nicht emporgetrieben werde, wird sie durch die an zwei Stangen angeschraubte Brücke festgehalten, von welcher zwei andere, unten einen Ring tragende Stangen herabgehen, welche den Kautschukpfropfen festhalten. Der Haupttheil des Apparates steht, wie die Figur zeigt, in einem Wasserbade,

dessen Vorder- und Hinterwand aus Spiegelglasscheiben bestehen. Das Wasserbad hat, um seine Temperatur möglichst constant zu halten, an seinen beiden Seitenwänden oben geschlossene Mäntel von Eisenblech, unter denen sich die Heizflammen befinden. Die Temperatur des Wasserbades wird an feinen Thermometern abgelesen, welche so tief eingesenkt werden, dass die Quecksilberfäden sich ganz unter dem Wasser befinden; ein Rührer mit doppeltem Rahmen wird stetig auf und nieder bewegt, um die Temperatur überall gleich zu machen.

Das Verfahren bei den Versuchen ergibt sich aus der Beschreibung des Apparates unmittelbar; nachdem ausserhalb des Wasserbades das Rohr *cd* in der betreffenden Hülse befestigt ist, wird der eiserne Theil des Apparates mit Quecksilber gefüllt. Man füllt dann die Röhre *ab* mit trocknem und warmem Quecksilber, indem man dafür sorgt, dass an den Wänden möglichst wenig Luftblasen haften bleiben, und kehrt dann das Rohr um, indem man die Oeffnung desselben unter dem Quecksilber der trichterförmigen Hülse hält, wie man ein Barometer in sein Gefäss umkehrt. Dann lässt man ein mit einer gewogenen Quantität Flüssigkeit gefülltes Sprengkügelchen in die Röhre aufsteigen und befestigt die Röhre an ihrer Stelle. Man setzt dann den Apparat in das Wasserbad und stellt die Verbindung mit dem Manometer bei *p* her, füllt das Wasserbad und hält es auf einer constanten Temperatur.

Zunächst wird dann mit der Luftpumpe in dem Apparate eine starke Verdünnung hervorgebracht, so dass das Quecksilber in *ab* möglichst tief herabsinkt, damit alle an den Wänden von *ab* hängen gebliebene Luft in den Raum über das Quecksilber aufsteigt. Die Menge dieser Luft bestimmt man dann, indem man bei constanter Temperatur das von ihr eingenommene Volumen und ihre Spannung aus der Differenz der verschiedenen Quecksilberniveaus ableitet. Ist die Luftmenge bestimmt, so entleert man das Wasserbad bis unter das Niveau des Quecksilbers in *ab*, trocknet die Röhre und zersprengt durch vorsichtiges Erwärmen mit einer Gaslampe das Kügelchen. Man füllt dann das Wasserbad wieder, und stellt eine bestimmte Temperatur her.

Um nun zunächst bei einer bestimmten Temperatur das Verhalten des Dampfes zum Mariotte'schen Gesetz zu bestimmen, wird das Volumen des Dampfes durch Auspumpen oder Zulassen von Luft in das Innere des Apparates variirt, und dann gleichzeitig die Spannung und das Volumen des Dampfes beobachtet, erstere, indem man mit dem Kathetometer die verschiedenen Quecksilberniveaus bestimmt, letzteres, indem man es direkt an der Theilung des Rohres abliest. Da das Verhalten der Gase dadurch charakterisirt ist, dass bei einer bestimmten Temperatur für eine gegebene Gasmenge das Produkt aus Druck und Volumen constant ist, so stellt man zunächst ein so grosses Volumen her, dass diese Constanz erreicht ist. Annähernd kann man dieses Volumen aus der bekannten Gewichtsmenge der Flüssigkeit und der theoretischen Dampfdichte vorher ableiten; man gibt dem Dampfe ein noch grösseres Volumen, so dass bei kleinen Variationen des Volumens das Produkt

$p \cdot v$ dasselbe bleibt, und lässt von da ab dann das Volumen des Dampfes allmählich kleiner werden. Man beobachtet dann die zusammengehörigen Drucke und Volumina, bis das Maximum der Spannung erreicht ist, was man daran erkennt, dass bei Verkleinerung des Volumens die Spannung nicht mehr wächst, und der Dampf sich niederschlägt.

Indem man dann bei verschiedenen Temperaturen die Versuche in derselben Weise wiederholt und den Moment beobachtet, in welchem bei Verkleinerung des Volumens der Dampf seine Maximalspannung erreicht, also gesättigt ist, erhält man zunächst die Abweichungen der Dämpfe vom Mariotte'schen Gesetze. Indem man dann aber die den gleichen Volumen in verschiedenen Temperaturen entsprechenden Spannungen oder die den gleichen Spannungen entsprechenden Volumina mit einander vergleicht, kann man aus denselben Versuchen auch die Ausdehnungscoefficienten der Dämpfe ableiten.

Die Versuche von Herwig erstrecken sich über die Dämpfe von Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Wasser, Aethyläther und Aethylbromid, die Temperaturen, bei welchen er die Dämpfe in der angegebenen Weise untersuchte, von etwa 10° bis in die Nähe der unter dem Drucke einer Atmosphäre stattfindenden Siedetemperatur.

Aus den Versuchen Herwig's ergibt sich nun zunächst, dass wenn man bei verschiedenen Temperaturen aus den beobachteten Volumen der Dämpfe, bei welchen für die betreffende Temperatur das Produkt $pv$ constant geworden ist, die Dampfdichten ableitet, dieselben sich stets gleich finden, ein Beweis, dass für die Dämpfe stets von dem Zustande der Verdünnung an, von welchem an das Mariotte'sche Gesetz gilt, auch das Gay-Lussac'sche gültig ist, oder dass die Dämpfe bei demselben Grade der Verdünnung sich gegen Aenderungen des Druckes und der Temperatur wie Gase verhalten. Folgende für einen in geringem Grade wasserhaltigen Alkohol gefundenen Dampfdichten zeigen, wie genau die Uebereinstimmung der in verschiedenen Temperaturen gefundenen Zahlen ist.

| Temperatur | 23° C. | 30,5 | 36,4 | 41,9 | 47,8 | 57,8 | 62,9 | 69,9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dampfdichte | 1,550 | 1,555 | 1,555 | 1,550 | 1,552 | 1,551 | 1,552 | 1,518. |

Ein bestimmtes Gesetz, welches die Beziehung zwischen Druck und Volumen darstellte, während der Dampf von dem Gaszustande bis zum Maximum der Spannung comprimirt wurde, liess sich aus den Beobachtungen nicht ableiten, dagegen ergab sich eine sehr einfache Beziehung für die Grösse der Abweichung des Dampfes vom Mariotte'schen Gesetze im Maximum der Spannung und Dichte. Bezeichnen wir nämlich mit $p_1$ die Maximalspannung irgend eines Dampfes bei der Temperatur $t$, mit $v_1$ das Volumen, welches eine gegebene Dampfmenge von dieser Spannung und Temperatur einnimmt, mit $p$ und $v$ Druck und Volumen, wenn bei derselben Temperatur derselbe Dampf bereits dem Mariotte'schen Gesetze folgt, so findet sich

$$\frac{p\,v}{p_1\,v_1} = c \cdot \sqrt{a + t},$$

worin $a + t$ die vom absoluten Nullpunkte an gerechnete Temperatur ist und $c$ eine Constante bedeutet, welche für sämmtliche von Herwig untersuchten Dämpfe denselben Werth hat, nämlich

$$c = 0{,}0595.$$

Für das Volumen des gesättigten Dampfes ergibt sich somit

$$v_1 = \frac{p \cdot v}{p_1 \cdot 0{,}0595 \cdot \sqrt{a + t}}.$$

So beobachtete Herwig, als der Apparat 0,0248 Gr. des oben erwähnten Alkohol enthielt, folgende Werthe von $v_1$, welche mit den berechneten zusammengestellt sind.

| Temperatur $t$ | $= 23^0$ C. | 30,5 | 36,4 | 41,9 | 57,8 | 69,9 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $pv$ beob. | = 10183 | 10442 | 10644 | 10834 | 11318 | 11797 |
| $p_1$ beob. | $= 50{,}^{mm}23$ | 77,58 | 108,00 | 144,7 | 315,8 | 537,63 |
| $v_1$ berechn. | $= 198^{cc}{,}1$ | 129,9 | 94,2 | 70,9 | 33,3 | 19,9 |
| $v_1$ beob. zwischen | 197,8 | 125,9 | 89,6 | 69,9 | 33 | 19,8 |
| | 201,6 | 133 | 95 | 72 | 34,2 | 20,5 |

Die Angaben der beobachteten $v_1$ sind so zu verstehen, dass bei der kleinern der angegebenen Zahlen der Dampf schon begonnen hatte sich niederzuschlagen, also die Grenze, bei der gerade alle Flüssigkeit dampfförmig ist, schon überschritten war, während bei der grössern der angegebenen Zahlen die Spannung des Dampfes schon merklich kleiner war als die Maximalspannung. Wie man sieht, liegt das berechnete Volumen stets zwischen den beobachteten.

In andern Fällen lagen die Grenzen, zwischen denen nach der Beobachtung das Volumen des gerade gesättigten Dampfes liegen musste, sich noch viel näher, immer aber schlossen sie das berechnete $v_1$ ein. So fand sich für Schwefelkohlenstoff, als der Apparat 0,0717 Gr. enthielt,

| Temperatur $t$ | = 14,2 | 20,1 | 32 | 35,9 | 40* | 50* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $pv$ beob. | = 16528 | 16867 | 17552 | 17777 | 23522 | 24289 |
| $p_1$ beob. | = 234,45 | 294,12 | 461,54 | 531,59 | 614,45 | 856,5 |
| $v_1$ ber. | = 69,9 | 56,3 | 36,6 | 32 | 36,4 | 26,5 |
| $o_1$ beob. zwischen | 69,2 | 56,2 | 34,7 | 31,4 | 36,4 | 26,6 |
| | 70,0 | 57,0 | 37,0 | 32,5. | | |

Bei den beiden letzten, den Temperaturen $40^0$ und $50^0$ entsprechenden Beobachtungen enthielt der Apparat 0,0928 Gr. Schwefelkohlenstoff.

Nach dieser von Herwig aufgefundenen Relation würde somit die Grösse der Abweichung des rein gesättigten Dampfes vom Mariotte'schen Gesetze bei derselben Temperatur für alle Dämpfe gleich sein, oder was dasselbe ist, die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes ist bei einer und derselben Temperatur für alle Dämpfe dasselbe Multiplum der theoretischen, das heisst der Dichte, welche dem Dampfe als Gas zukommt. Bezeichnen wir die Dichte des Dampfes im Maximum der Spannung, bezogen auf Luft von gleicher Temperatur und

gleichem Drucke, mit $\varDelta$, die Dichtigkeit des Dampfes, wenn er sich wie ein Gas verhält, mit $\delta$, so ist

$$\varDelta = \delta \cdot 0{,}0595 \cdot \sqrt{a + t}.$$

Denn würde der Dampf bis zum Maximum der Spannung dem Mariotte'schen Gesetze folgen, so würde ein gegebenes Gewicht $\pi$ dann bei der Temperatur $t$ ein Volumen $v_2$ annehmen, so dass $p_1\ v_2 = p\ v$, somit

$$\frac{p_1\ v_2}{p_1\ v_1} = \frac{p\ v}{p_1\ v_1}.$$

Nennen wir nun das Volumen der Gewichtseinheit Luft $\sigma$, so ist

$$v_2 = \frac{\pi \sigma}{\delta},\quad v_1 = \frac{\pi \cdot \sigma}{\varDelta}$$

somit

$$\frac{p_1\ v_2}{p_1\ v_1} = \frac{\varDelta}{\delta} = 0{,}0595 \cdot \sqrt{a + t}.$$

Nach dieser Gleichung würde z. B. die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes bei $30^0{,}82$ werden $\varDelta = 1{,}0381\ \delta$. Für den Wasserdampf ist $\delta = 0{,}623$, somit würde $\varDelta = 0{,}64673$, während Regnault denselben zu 0,6469 gefunden hat, für $100^0$ wird $\varDelta = 1{,}1489\,\delta$, also für Wasserdampf $\varDelta = 0{,}715$, während Horstmann 0,667 findet, eine Zahl, welche er eher für zu klein als zu gross hält.

Mit Hülfe dieser empirischen Relation ist es nun sehr leicht, das Volumen der Gewichtseinheit Dampf im Zustande der Sättigung für jede Temperatur zu bestimmen. Bedeutet $v_1$ dieses Volumen, $V$ das Volumen desselben Dampfes im Gaszustande unter dem Drucke $p$, so ist

$$V_1 = \frac{p \cdot V}{p_1 \cdot 0{,}0595\ \sqrt{a + t}}.$$

Für den Gaszustand gilt nun die Relation

$$p \cdot V = p_0\ V_0\ (1 + \alpha t) = \alpha\ p_0\ V_0\ (a + t),$$

wenn $V_0$ das Volumen der Gewichtseinheit unter dem Drucke $p_0$ bei der Temperatur $0^0$ bezeichnet. Ist nun $V'_0$ das Volumen der Gewichtseinheit Luft unter dem Drucke $p_0$, so ist

$$V_0 = \frac{V'_0}{\delta}$$

$$p\ V = \frac{\alpha\, p_0\, V'_0}{\delta}\ (a + t)$$

und damit

$$V_1 = \frac{\alpha\ p_0\ V'_0}{0{,}0595 \cdot p_1 \cdot \delta} \cdot \sqrt{a + t}.$$

Drücken wir nun den Druck, da die Dampfspannungen gewöhnlich darin ausgedrückt werden, in Millimeter aus, so erhält man, indem man dem Werthe $p_0 = 760$ entsprechend $V'_0 = 0{,}77339$ setzt,

$$V_1 = \frac{36{,}2}{p_1\ \delta} \cdot \sqrt{a + t} \quad \text{. . . . . . . . . I)}$$

Im §. 73 haben wir bereits eine andere Relation für das Volumen der Gewichtseinheit Dampf aus den Principien der mechanischen Wärmetheorie abgeleitet, indem wir für die Verdampfungswärme fanden

$$\lambda = A \cdot u \cdot T \cdot \frac{dp}{dt},$$

worin $u$ die Differenz zwischen dem Volumen der Gewichtseinheit Dampf und der Gewichtseinheit Flüssigkeit bedeutet, somit, wenn wir das letztere mit $U$ bezeichnen,

$$V_1 = U + \frac{\lambda}{A \cdot T \cdot \frac{dp}{dt}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad \text{II)}.$$

In folgender Tabelle stellen wir für Chloroform und Schwefelkohlenstoff für eine Reihe Temperaturen die nach den beiden Gleichungen I) und II) berechneten Werthe von $v_1$ mit denen zusammen, welche sich nach der Voraussetzung ergeben, dass die Dämpfe bis zu dem Maximum der Spannung dem Mariotte'schen Gesetze folgen. Zu Grunde gelegt sind die von Regnault gegebenen Werthe der Verdampfungswärme und Dampfspannungen, und die theoretischen Dampfdichten, also für $\lambda$ die pag. 498, für $p_1$ die pag. 564 angegebenen Werthe. Die sich aus den Dampfspannungen ergebenden Werthe von $\frac{dp}{dt}$, worin $dp$ die Zunahme der Maximalspannung bedeutet, wenn die Temperatur $t$ um $dt$ wächst, sind den Tabellen von Zeuner[1]) entnommen, welcher sie aus den von Regnault gegebenen Gleichungen für die Maximalspannung berechnet hat. Die theoretische Dampfdichte für Chloroform ist $\delta = 4{,}138$, für Schwefelkohlenstoff $\delta = 2{,}631$.

| Temperatur | $V_1$ Chloroform | | | $V_1$ Schwefelkohlenstoff | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | n. Gl. I | n. Gl. II | nach dem Mar. Gesetz | n. Gl. I | n. Gl. II | nach dem Mar. Gesetz |
| 10° C. | 1,4644 | 1,4698 | 1,4656 | 1,1660 | 1,1719 | 1,1669 |
| 30 | 0,6150 | 0,6413 | 0,6368 | 0,5508 | 0,5662 | 0,5703 |
| 50 | 0,2938 | 0,3143 | 0,3141 | 0,2884 | 0,3005 | 0,3084 |
| 70 | 0,1554 | 0,1693 | 0,1712 | 0,1641 | 0,1720 | 0,1808 |
| 100 | 0,0696 | 0,0774 | 0,0799 | 0,0799 | 0,0834 | 0,0918 |
| 120 | 0,0442 | 0,0498 | 0,0521 | 0,0530 | 0,0547 | 0,0625 |
| 140 | 0,0296 | 0,0339 | 0,0358 | 0,0368 | 0,0374 | 0,0444 |

Im Grossen und Ganzen ist der übereinstimmende Gang der nach den beiden Gleichungen berechneten Werthe von $v_1$ nicht zu verkennen, indess sind die nach der mechanischen Wärmetheorie berechneten Werthe stets grösser als die nach der empirischen Relation berechneten. In Betreff dieses Unter-

1) *Zeuner*, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie.

schiedes ist indess zu bemerken, dass die nach Gleichung II) berechneten Werthe entschieden zu gross sind, da sie in den niedrigsten Temperaturen sogar grösser sind als die nach dem Marriotte'schen Gesetze berechneten. Diese Werthe müssen falsch sein, da die kleinste Dichtigkeit, welche ein Dampf haben kann, jene im Gaszustande ist, somit das Volumen des Dampfes nicht grösser sein kann als das unter Voraussetzung des Gaszustandes berechnete. Man kann indess nicht daraus einen Zweifel an der Richtigkeit der Gleichung der mechanischen Wärmetheorie ableiten, sondern nur einen Zweifel an der vollkommenen Richtigkeit der den Rechnungen zu Grunde liegenden experimentellen Daten, der um so mehr begründet ist, da die Versuche von Regnault über Dampfspannungen und jene über Verdampfungswärme sich ohne Zweifel nicht auf genau dieselben Präparate erstrecken, und wie wir schon früher hervorgehoben haben, besonders die Dampfspannungen durch geringe Verschiedenheit der Präparate beeinflusst werden. Auch die Werthe für die Verdampfungswärmen können nicht vollsändig richtig sein, und zwar müssen sie ihrem absoluten Werthe nach zu gross und in ihrem Verlaufe etwas anders sein, denn ganz denselben Gang wie für die beiden obigen Flüssigkeiten zeigen die nach Gleichung II) berechneten Volumina des gesättigten Wasserdampfes, für welchen die Dampfspannungen nach den übereinstimmenden Versuchen von Regnault und Magnus als sicher angesehen werden können. Auch für den Wasserdampf sind bis gegen 30$^0$ die berechneten Volume grösser als die nach dem Mariotte'schen Gesetze gegebenen; für den Wasserdampf werden die Volume

| Temperatur | n. Gl. I | n. Gl. II | nach dem Mar. Gesetz |
|---|---|---|---|
| 10$^0$ C. | 107,38 | 108,511 | 107,46 |
| 30 | 32,146 | 33,267 | 33,316 |
| 50 | 11,408 | 12,050 | |
| 70 | 4,650 | 5,015 | |
| 100 | 1,482 | 1,650 | |
| 120 | 0,776 | 0,876 | |
| 140 | 0,435 | 0,498 | |
| 200 | 0,109 | 0,126 | |

Man erkennt auch hier wieder den im Grossen und Ganzen übereinstimmenden Gang der nach beiden Gleichungen berechneten Werthe der Volumina, so dass man die annähernde Richtigkeit der Herwig'schen Relation jedenfalls annehmen kann; ob sie sich ganz allgemein bestätigt, darüber müssen weitere Versuche entscheiden, besonders ob nicht etwa in höheren Temperaturen der von der Temperatur abhängige Factor $\sqrt{a + t}$ noch eines Zusatzes bedarf.

## §. 76.

**Condensation der Gase.** Die Dämpfe haben nach dem Vorigen, wenn sie von dem Punkte der Condensation weit entfernt sind, dieselben charakteristischen Eigenschaften wie die Gase, ihr Volumen hängt nur von dem Drucke ab, unter welchem sie stehen, und von der Temperatur, welche sie besitzen, nach denselben Gesetzen wie dasjenige der Gase. Es fragt sich daher, ob das Abweichen der Dämpfe von diesem Verhalten in der Nähe des Condensationspunktes, welches wir dahin definiren können, dass die Dämpfe bei gegebener Temperatur durch wachsende Drucke immer stärker comprimirt werden, bis zu einem Maximum, bei welchem sie plötzlich flüssig werden, und dass sie bei constantem Drucke mit sinkender Temperatur immer stärker sich contrahiren, bis sie wieder bei einer bestimmten Temperatur plötzlich flüssig werden, ob dieses einen charakteristischen Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen ausmacht. Es ist das nicht der Fall; und in einer Beziehung haben wir bereits bei den Gasen dieselben Erscheinungen nachgewiesen [1].

Mit Hülfe der Compressionspumpen und besonders des Natterer'schen Compressionsapparates ist es gelungen, eine grosse Anzahl Gase bei gewöhnlicher Temperatur so weit zu comprimiren, dass sie ganz dieselben Erscheinungen darbieten wie die Dämpfe. Wenn man in der Flasche des Natterer'schen Apparates z. B. Kohlensäure comprimirt, so wächst anfangs, wie wir wissen, die Spannung des eingeschlossenen Gases der eingepumpten Menge proportional; je weiter aber die eingepumpte Menge zunimmt, um so langsamer wächst dann die Spannung des eingeschlossenen Gases, und wenn bei einer Temperatur von $0^0$ der Druck der eingeschlossenen Kohlensäure ungefähr gleich 38 Atmosphären geworden ist, so ändert sich durch weiteres Einpumpen die Spannung nicht mehr, die Kohlensäure wird zum Theil flüssig und die Spannung derselben bleibt constant gleich 38,5 Atmosphären, so lange die Temperatur des Kolbens gleich $0^0$ bleibt. Gleiches haben Faraday [2]) und Bunsen [3]) für Chlorwasserstoffsäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Cyan und andere Gase nachgewiesen, und Natterer gelang es Stickstoffoxydul [4]) in seinem Apparate bei einem Drucke von 50 Atmosphären flüssig zu machen. Es ergibt sich also, dass die Spannkraft der Gase durch Compression ebenfalls wie die der Dämpfe nur bis zu einem Maximum wächst, dass von da an bei constanter Temperatur dieselbe constant bleibt, und dass eine weitere Verminderung des Volumens ebenso auch bei den Gasen die Ueberführung in den flüssigen Zustand bewirkt.

Wir sahen ferner, dass Dämpfe, welche unter einem gewissen Drucke stehen, auch allein durch Abkühlung in den flüssigen Zustand übergeführt

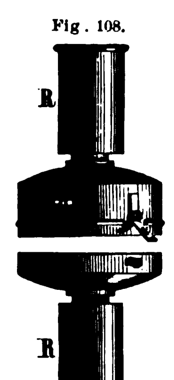
---

1) Man sehe Theil I. §. 107.
2) *Faraday,* Philosophical Transactions for 1823.
3) *Bunsen,* Poggend. Ann. Bd. XLVI.
4) *Natterer,* Poggend. Ann. Bd. LXII.

werden können, dass die Dämpfe bei gegebenem äussern Drucke unterhalb einer gewissen äussern Temperatur nicht mehr als Dämpfe existiren können. Das gleiche Verhalten hat Faraday für mehrere Gase nachgewiesen [1]), er hat sie an freier Luft, also unter dem Drucke einer Atmosphäre allein durch Abkühlung flüssig gemacht.

Um möglichst niedrige Temperaturen zu erhalten, bediente sich Faraday eines Gemisches von fester Kohlensäure und Aether. Lässt man nämlich aus der Flasche des Natterer'schen Apparates, indem man den Ausflusshahn nach unten hält, flüssige Kohlensäure ausströmen, so verdampft dieselbe sofort zum Theil an freier Luft; durch den Verbrauch der Wärme beim Verdampfen tritt dann eine solche Abkühlung ein, dass ein Theil der Kohlensäure fest wird und in der Form von Flocken niederfällt. Um dann diese feste Kohlensäure anzusammeln, dient der Apparat Fig. 108. Derselbe besteht aus zwei cylindrischen Gefässen von dünnem Messingblech, welche auf einander gesetzt und so zu einem Gefässe vereinigt und mit Klammern an einander befestigt werden können. An jedem ist eine Röhre befestigt *R*, *R*, welche durch eine Anzahl kleiner Oeffnungen mit dem Innern des Gefässes communicirt, um der verdampfenden Kohlensäure Ausgang zu gestatten. Jede dieser Röhren ist mit Holz umgeben, so dass sie zugleich als Handhaben dienen. Man lässt aus der Flasche des Compressionsapparates die flüssige Kohlensäure durch eine Röhre *d*, welche in tangentialer Richtung in das Gefäss eintritt, in dasselbe einströmen. Die Kohlensäure wird dann in dem Gefässe durch den Strom herumgeworfen und die Flocken sammeln sich auf dem Boden an. Die feste Kohlensäure ist weiss und hat das Ansehen eines lockern Schnees, öffnet man das Gefäss, indem man das obere Gefäss abnimmt, so erhält sie sich an freier Luft und zeigt eine Temperatur von — 70°. Da die feste Kohlensäure an der Luft verdampft, so hält sich diese Temperatur, und da die Kohlensäure ein schlechter Wärmeleiter ist, so verdampft sie nur in geringem Maasse, so dass man die feste Kohlensäure lange aufheben kann. Es gelang Faraday, von einer Menge von circa 220 Kubikzoll fester Kohlensäure 12 bis 15 Stunden lang zu seinen Versuchen hinreichende Quantitäten aufzuheben.

Fig. 108.




Löst man die feste Kohlensäure in Aether, so erhält man eine Kältemischung, welche eine Temperatur von — 78° besitzt, und bringt man diese Kältemischung unter die Glocke der Luftpumpe und befördert die Verdampfung durch Verdünnung der Luft, so sinkt die Temperatur noch viel tiefer. So erhielt Faraday folgende Temperaturen, als er den Druck unter der Glocke verminderte auf:

---

1) *Faraday*, Philosophical Transactions for 1845. Poggend. Ann. Ergänzungsband II.

| Druck | Temperatur | Druck | Temperatur | Druck | Temperatur |
|---|---|---|---|---|---|
| 721mm | —78° C. | 188mm | —87° C. | 61mm | — 99° C. |
| 493 | —80 | 137 | —91 | 35 | —107 |
| 239 | —85 | 86 | —95 | 30 | —110 |

Mit Hülfe eines solchen Bades von fester Kohlensäure und Aether gelang es Faraday an freier Luft, also lediglich durch Abkühlung Cyan, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff, Jodwasserstoff, Bromwasserstoff und selbst Kohlensäure flüssig zu erhalten. Zu dem Ende brachte er *U* förmig gebogene Glasröhren, deren Enden in feine Spitzen ausgezogen waren, so in die Kältemischung, dass nur die Enden derselben aus der Mischung hervorsahen, und trieb mit einer Druckpumpe einen continuirlichen Strom dieser Gase in die Röhre hinein. In der nach unten gerichteten Biegung der Röhren sammelte sich dann die Flüssigkeit an, zum Beweise, dass bei —78° der Druck einer Atmosphäre bereits das Maximum der Spannkraft dieser Substanzen übertraf. Indem Faraday nun zugleich starke Abkühlung und verstärkten Druck anwandte, gelang es ihm alle Gase flüssig zu machen ausser dem Sauerstoff, Stickstoff, Stickoxyd, Wasserstoff und Kohlenoxydgas, also von allen Gasen ausser diesen den Nachweis zu liefern, dass sie Dämpfe seien, welche unter den gewöhnlichen Verhältnissen weit von dem Punkte ihrer Condensation entfernt sind.

Der von Faraday zu diesen Versuchen angewandte Apparat ist seinen wesentlichen Theilen nach folgender (Fig. 109). Die Gase wurden zunächst unter einem Drucke von circa 10 Atmosphären in einem Reservoire angesammelt, und dann aus diesem mit einer Druckpumpe durch eine lange Röhre von Kupfer *R* (Fig. 109), welche erst eine lange Strecke horizontal ging und dann, vertical nach unten gebogen, durch den Messingdeckel in eine Luftpumpenglocke eintrat, in ein *U* förmiges dickwandiges Glasrohr hineingepumpt, welches bei *K* an die Kupferröhre angekittet war. Die Biegung der Glasröhre tauchte in das Kältegemisch von fester Kohlensäure und Aether, in dieser wurde also das Gas condensirt. In der Glasröhre war ein Manometer *M* befestigt; dasselbe bestand einfach aus einer unten geschlossenen

Fig. 109.




mit Luft gefüllten Glasröhre, welche in gleiche Volume getheilt war, und in welcher sich ein Quecksilberindex befand, welcher die Luft absperrte. Aus der Stellung des Quecksilberindex und somit der Volumverkleinerung der abgesperrten Luft erhielt man dann den Druck, unter welchem die Flüssigkeit im Innern des Apparates stand. Dieser Druck wurde ausgeübt von dem über der Flüssigkeit stehenden, nicht flüssigen Gase, er verhinderte dieselbe am Verdampfen; er gibt also an, unter welchem Drucke bei der Temperatur der Kältemischung das Gas

flüssig wird, er gibt also das Maximum der Spannkraft der Dämpfe dieser Flüssigkeiten bei der Temperatur, in welcher sie sich befanden, in ganz ähnlicher Weise, wie wir die Spannkraft der Dämpfe aus den gewöhnlichen Flüssigkeiten erhielten. Auf diese Weise hat Faraday für die liquificirten Gase die Spannkräfte zwischen ziemlich weiten Temperaturgrenzen gemessen. Folgende Tabelle enthält eine Anzahl seiner Beobachtungen.

| Temperatur | Spannkräfte in Atmosphären von | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Oelbild. Gas | Kohlensäure | Stickstoffoxydul | Chlorwasserstoff | Schwefelwasserst. | Arsenwasserstoff |
| ° C. | | | | | | |
| — 87,2 | — | — | 1,0 | — | — | — |
| — 78,9 | — | 1,2 | 1,4 | — | — | — |
| — 73,3 | 9,3 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,0 | — |
| — 67,8 | 10,3 | 2,8 | 2,3 | 2,4 | 1,2 | — |
| — 62,2 | 11,3 | 3,9 | 3,1 | 3,1 | 1,3 | — |
| — 56,7 | 12,5 | 5,3 | 4,1 | 4,0 | 1,6 | 1,1 |
| — 51,1 | 13,9 | 7,0 | 5,4 | 5,1 | 1,9 | 1,4 |
| — 45,5 | 15,4 | 8,9 | 6,9 | 6,3 | 2,4 | 1,8 |
| — 40,0 | 17,0 | 11,1 | 8,7 | 7,7 | 2,9 | 2,3 |
| — 34,4 | 18,9 | 13,5 | 10,9 | 9,2 | 3,5 | 2,8 |
| — 28,9 | 21,2 | 16,3 | 13,3 | 10,9 | 4,2 | 3,5 |
| — 23,3 | 23,9 | 19,4 | 16,1 | 12,8 | 5,1 | 4,3 |
| — 17,8 | 27,2 | 22,8 | 19,3 | 15,0 | 6,1 | 5,2 |
| — 12,2 | 31,7 | 26,8 | 22,9 | 17,7 | 7,2 | 6,2 |
| — 6,7 | 36,8 | 30,7 | 26,8 | 21,1 | 8,4 | 7,4 |
| — 1,1 | 42,5 | 37,2 | 31,1 | 25,3 | 9,9 | 8,7 |
| + 4,4 | — | — | — | 30,7 | 11,8 | 10,0 |

Später hat Regnault[1]) die Spannungen der gesättigten Dämpfe einer Anzahl flüssiger Gase genauer verfolgt, indem er die Temperaturen mit dem Luftthermometer mass, und bei den Manometerangaben die Abweichung der Luft vom Mariotte'schen Gesetze berücksichtigte.

Auch für die gesättigten Dämpfe der flüssigen Gase fand Regnault, dass ihre Spannungen sich durch die Biot'sche Formel wiedergeben lassen,

$$\log S = a + b\,\alpha^t + c\,.\,\beta^t,$$

worin $a$, $b$, $c$, $\alpha$, $\beta$ 5 Constanten, und $t$ die für die verschiedenen Gase von verschiedenen Punkten der Skala an gerechnete Temperatur in Graden der Celsius'schen Skala bedeuten.

Wir begnügen uns mit der Angabe der Constanten für einige Gase.

1) *Regnault*, Mémoires de l'Acad T. XXVI.

Ammoniak, $t = T^0\ C + 22$. Unters. von — 22 bis + 82.

$a = 11{,}5043330$ log $\alpha = 0{,}0003986 - 1$
$b = -7{,}4503520$ log $\beta = 0{,}0060271 - 1$.
$c = -0{,}9499674$.

Schwefelwasserstoff $t = T^0\ C + 28$. Unters. von — 28 bis + 68.

$a = 5{,}5881602$ log $\alpha = 0{,}0033073 - 1$
$b = -2{,}071869$ log $\beta = 0{,}0420260 - 1$.
$c = 0{,}0145224$

Kohlensäure $t = T^0\ C + 26$. Unters. von — 26 bis + 42.

$a = 5{,}6771989$ log $\alpha = 0{,}0052911 - 1$
$b = -2{,}2651888$ log $\beta = 0{,}0089594 - 1$.
$c = 0{,}6888035$

Stickstoffoxydul $t = T^0\ C + 26$. Unters. von — 26 bis + 40.

$a = 9{,}2420206$ log $\alpha = 0{,}0008549 - 1$.
$b = -5{,}0562070$

Wie die Kohlensäure, so ist es Faraday gelungen, einen grossen Theil der übrigen flüssig gemachten Gase als feste Körper darzustellen und, wie zum Theil vor ihm schon Bunsen, zu zeigen, dass die festen Gase ebenso einen constanten Schmelzpunkt haben, wie die Körper, welche in höhern Temperaturen geschmolzen werden. So bestimmte Faraday die Schmelztemperaturen für folgende Substanzen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cyan . . . . . . . | — 35° C. | Schweflige Säure . . | — 76° C. |
| Jodwasserstoff . . . . | — 51° „ | Schwefelwasserstoff . . | — 86° „ |
| Kohlensäure . . . . | — 58° „ | Bromwasserstoff . . . | — 88° „ |
| Euchlorin . . . . . . | — 60° „ | Stickoxydul . . . . | — 105° „ |
| Ammoniak . . . . . | — 75° „ | | |

Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Chlorwasserstoff, ölbildendes Gas und einige andere, welche Faraday in flüssigem Zustande herstellen konnte, gelang es nicht zum Erstarren zu bringen.

Eine merkwürdige Erscheinung zeigt sich bei der Kohlensäure, nämlich, dass der Siedepunkt derselben niedriger liegt als der Gefrierpunkt, wenn wir auch hier als den Siedepunkt jene Temperatur bezeichnen, bei welcher die Spannung des Dampfes gleich derjenigen einer Atmosphäre ist.

Durch die Versuche von Faraday ist es somit wohl zweifellos festgestellt, dass die Gase von den Dämpfen nicht verschieden sind, dass die Gase Dämpfe sind, welche sehr weit von ihrem Condensationspunkt entfernt sind. Denn wenn es auch nicht gelang, einige Gase flüssig zu machen, so sind wir doch berechtigt, dies nicht in einer besondern Eigenschaft der Gase, sondern in der Unzulänglichkeit der angewandten Mittel, nicht hinreichend erniedrigter Temperatur und zu schwachen Drucken begründet zu finden. Die Gasform ist daher ebenso nur ein Zustand der Körper, welcher, wie der flüssige und feste, abhängt von der Temperatur und dem Drucke, unter welchem die Körper

stehen. Gase und Dämpfe sind nicht von einander verschieden. Darin liegt auch die Berechtigung, wenn wir die Dichtigkeit der Dämpfe mit derjenigen der Gase vergleichen, dieselbe unter Drucken und bei Temperaturen zu bestimmen, wo sie weit von dem Sättigungspunkte entfernt sind, denn nur so sind Dämpfe und Gase in vergleichbarem Zustande.

## §. 77.

**Dichtigkeit des Wasserdampfes in der Luft.** Wir haben früher schon erwähnt, dass eine Flüssigkeit, welche an freier Luft steht, allmählich verdunstet, indem der an der Oberfläche der Flüssigkeit sich bildende Dampf durch die Luft diffundirend sich verbreitet. Wie Regnault nachgewiesen hat, ist die Spannkraft des Dampfes in der Luft fast genau gleich der Spannung desselben bei gleicher Temperatur im Vacuum. Daraus folgt, dass eine Flüssigkeit von ihrer Oberfläche so lange Dampf aussenden muss, bis ihre Umgebung mit Dampf von solcher Spannung erfüllt ist, wie sie der Temperatur der Flüssigkeit entspricht, bis auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein ebenso grosser Dampfdruck lastet, als er bei gleicher Temperatur in dem Barometer auf die Oberfläche der Flüssigkeit drückt. Die Verdunstung wird um so stärker sein, je weniger Dampf in der Umgebung der Flüssigkeit sich befindet und je höher die Temperatur der Flüssigkeit oder je stärker die Spannung des Dampfes der Flüssigkeit ist.

Dalton hat dies durch eine Anzahl Versuche bewiesen[1]). Eine mit Wasser gefüllte und gewogene flache Schale wurde an der Luft aufgestellt und nach einer bestimmten Zeit wieder gewogen, der Gewichtsverlust ergab dann die Menge des in der Zeit verdampften Wassers.

Zu gleicher Zeit bestimmte er dann die Temperatur des Wassers, welche während der Dauer des Versuches constant erhalten wurde, und nach sofort zu erwähnenden Methoden den Feuchtigkeitsgehalt der Luft, das heisst die Spannkraft des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes. Es ergab sich aus diesen Versuchen, dass die Menge des in einer gegebenen Zeit verdunsteten Wassers proportional war der Differenz zwischen dem Maximum der Spannkraft des Dampfes bei der Temperatur des Wassers und der Spannkraft des Dampfes, welcher bereits in der Luft vorhanden war. Ueberdies war die Menge des verdampften Wassers proportional der Grösse der freien Oberfläche des Wassers, wie es vorauszusehen war, und umgekehrt proportional dem Drucke der Luft. Letzteres folgt auch aus den Versuchen von Regnault über die Spannkraft der Dämpfe in mit Luft gefüllten Räumen, da sich zeigte, dass durch den Druck der Luft die Bildung der Dämpfe verzögert wird.

Die Verdunstung ist ferner in ruhender Luft weit geringer als in bewegter. Der Grund dieser Erfahrung ist unmittelbar klar; in ruhender Luft kann sich der gebildete Dampf nur durch Diffusion verbreiten, und da diese

1) *Dalton*, Gilbert's Ann. Bd. XV.

nur sehr langsam vor sich geht, wird sich bald über der Flüssigkeit eine Luftschicht gebildet haben, welche fast mit Dampf gesättigt ist und von da an wird in einer bestimmten Zeit nur so viel Flüssigkeit verdunsten, als in derselben Zeit Dampf durch Diffusion sich in der umgebenden Luft verbreitet. Wenn dagegen die Luft bewegt ist, so wird die mit Dampf gesättigte Schicht von der Oberfläche der Flüssigkeit fortgeführt und durch andere ersetzt, welche nur die überhaupt in der Luft verbreitete Dampfmenge besitzen, die Verdunstung wird daher immer in der gleichen Stärke vor sich gehen.

Da nun unsere Atmosphäre mit ausgedehnten Wasserflächen in Berührung ist, so muss nach diesen Gesetzen der Verdunstung in derselben stets eine gewisse Menge Wasserdampf vorhanden sein, welche theils durch Diffusion, theils durch die Bewegung der Luft auch nach solchen Orten sich hin verbreitet, welche nicht direkt mit Wasser in Berührung sind. Wir haben bei der Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum auf diese Dampfmenge Rücksicht genommen, indem wir unter Voraussetzung, dass man die Spannkraft des Wasserdampfes kenne, das Gewicht des in einem gegebenen Raume vorhandenen Dampfes berechneten. Wir nahmen bei dieser Berechnung an, dass die Dichtigkeit des Dampfes constant und zwar gleich 0,623 sei. Da wir nun sahen, dass die Dichtigkeit des Dampfes nur constant ist, wenn der Dampf hinlänglich weit von seinem Sättigungspunkte entfernt ist, so haben wir zunächst noch zu untersuchen, ob die damals gemachte Annahme über die Dichtigkeit der Dämpfe in der Luft genau ist.

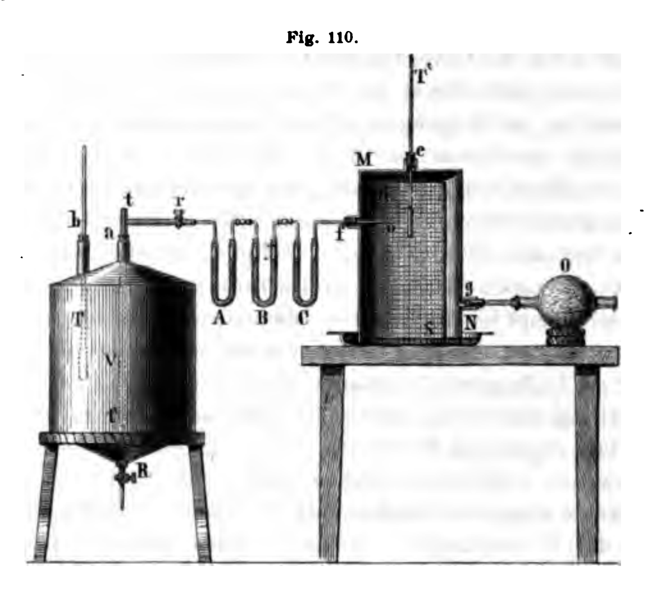
Regnault hat diese Frage untersucht[1]) und nachgewiesen, dass man diese Annahme ohne merklichen Fehler für alle in unseren Gegenden vorkommenden Temperaturen selbst dann machen darf, wenn die Luft vollständig mit Wasserdampf gesättigt ist. Zu dem Ende bestimmte er direkt durch Wägung die Menge des Wasserdampfes, welche in einer künstlich bei bestimmter Temperatur gesättigten Luft vorhanden war und verglich mit der so gefundenen Menge jene, welche die Rechnung unter Voraussetzung der constanten Dichtigkeit 0,623 ergab.

Die Methode der Versuche war dieselbe, welche schon früher Brunner und Schmeddink zur Bestimmung des in einem gegebenen Luftvolumen enthaltenen Wasserdampfes angewandt hatten; ein gemessenes Luftvolumen wird durch Röhren getrieben, welche Chlorcalcium oder mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke enthalten. Die in der Luft enthaltene Feuchtigkeit wird dann von diesen Substanzen absorbirt, und die Gewichtszunahme der Röhren gibt direkt die in dem gemessenen Luftvolumen enthaltene Feuchtigkeitsmenge. Um die Luft vollständig mit Feuchtigkeit zu sättigen, wandte Regnault den Apparat Fig. 110 an. Der durch den Ausfluss des Wassers aus dem Aspirator $V$ erzeugte Luftstrom durchdringt zunächst die mit nassem Schwamme lose angefüllte Glaskugel $O$ und tritt dann durch das Rohr $Og$

1) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XV.

unter eine Glocke *M*, welche in einer mit Wasser gefüllten Schale *N* steht. In der Glocke befindet sich ein cylinderförmiges Drahtnetz *RS*, welches mit dünnem Leinenzeug bedeckt ist, das dadurch immer feucht erhalten wird, dass es ebenfalls in das Wasser der Schüssel *N* taucht. Die Röhre *of*, durch welche der Luftstrom dann zunächst in die Trockenröhren tritt, um durch diese in den Aspirator zu gelangen, reicht bis in das Innere des Drahtcylinders, so dass alle in den Aspirator tretende Luft das feuchte Leinen durchdrungen hat und in demselben ganz vollständig mit Dampf gesättigt wird. Die Temperatur, für welche die Luft dann gesättigt ist, ist diejenige der Glocke, dieselbe wird durch das Thermometer *T'* bestimmt.

Fig. 110.




Die Luft gibt dann in den Trockenröhren *C*, *B* ihre Feuchtigkeit vollständig ab, und die Gewichtszunahme der Röhren gibt direkt die Mengen des in dem Luftstrom enthaltenen Dampfes. Um das Volumen dieses Dampfes zu erhalten, muss man dasjenige der durch die Röhre gegangenen Luft bestimmen. Man erhält dasselbe aus dem bekannten Volumen $v_0$ des Aspirators bei $0^0$ folgendermaassen. Ist die Temperatur des Aspirators gleich $t$, und der Ausdehnungscoefficient des Metalles, aus welchen er gefertigt ist, gleich $\beta$, so ist das Volumen der in ihm eingeschlossenen Luft am Ende des Versuches gleich $v_0\ (1 + \beta t)$. Diese Luft ist vollständig für die Temperatur $t$ mit Wasserdampf gesättigt; ist daher der Druck der im Apparate vorhandenen Luft, gemessen durch die Höhe des Barometers, gleich $p$ und die Spannkraft des Wasserdampfes bei der Temperatur $t$ gleich $s$, so steht die Luft in dem Apparate unter einem Drucke $p - s$. In der Glocke, also dort wo die Luft mit Dampf gesättigt wurde, sei nun die Temperatur $t'$ gewesen, die Spannkraft des Wasserdampfs, welche dieser Temperatur entspricht, gleich $s'$, so

stand die Luft dort unter dem Druck $p - s'$. Das Volumen Luft, welches in dem Aspirator unter dem Drucke $p - s$ bei der Temperatur $t$ gleich $v_0 (1 + \beta t)$ ist, war daher, als es mit Wasserdampf gesättigt wurde, unter dem Drucke $p - s'$ und bei der Temperatur $t'$ gleich

$$v = v_0 (1 + \beta t) \frac{p - s}{p - s'} \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t}.$$

Dieses Luftvolumen war bei der Temperatur $t'$ ganz mit Wasserdampf von der Spannung $s'$ gesättigt, dieses Volum ist demnach auch dasjenige des Dampfes, welcher in den Trockenröhren condensirt ist und dessen Gewicht, gleich $\pi$, die Gewichtszunahme der Trockenröhren ergab. Bezeichnen wir nun mit $\delta$ die Dichtigkeit des Dampfes, mit $\omega$ das Gewicht von einem Cubikcentimeter Luft von $0^0$ und unter $760^{mm}$ Druck, so wird das Gewicht dieses Volumen Dampfes gegeben sein durch die Gleichung

$$\pi = v \delta \omega \frac{s'}{760} \frac{1}{1 + \alpha t'} = v_0 (1 + \beta t) \frac{p - s}{p - s'} \frac{1}{1 + \alpha t} \delta \omega \frac{s'}{760}.$$

Wenn es gestattet ist, unter diesen Verhältnissen die Dichtigkeit des Wasserdampfes in der Luft als constant anzusehen, so muss das so berechnete Gewicht $\pi$, wenn $\delta = 0{,}623$ gesetzt und $s'$ aus den Spannkraftstabellen entnommen wird, mit dem direkt gefundenen Gewichte des Wasserdampfes übereinstimmen. Dass das in der That der Fall ist, zeigen folgende aus der Regnault'schen Versuchstabelle entnommene Zahlen.

| Temperatur | | Barometerstand | Gewicht des Dampfes | | Unterschied |
|---|---|---|---|---|---|
| des Aspirator $t$ | der Glocke $t'$ | $p$ | beobachtet | berechnet | |
| ° C. | ° C. | Mm. | | | |
| 7,97 | 0,00 | 740,83 | 0,272 | 0,2722 | 0,000 |
| 6,14 | 5,85 | 752,38 | 0,424 | 0,4236 | 0,000 |
| 7,10 | 7,53 | 754,51 | 0,472 | 0,4736 | — 0,002 |
| 13,40 | 12,88 | 765,76 | 0,653 | 0,6598 | — 0,007 |
| 14,49 | 14,38 | 757,60 | 0,721 | 0,7248 | — 0,004 |
| 20,19 | 18,93 | 762,02 | 0,941 | 0,9423 | — 0,001 |
| 22,89 | 20,57 | 751,75 | 1,010 | 1,0133 | — 0,003 |
| 22,65 | 22,44 | 761,96 | 1,130 | 1,1414 | — 0,011 |
| 24,50 | 24,93 | 752,05 | 1,342 | 1,3456 | — 0,004 |
| 25,91 | 25,91 | 761,21 | 1,382 | 1,3919 | — 0,010 |
| 26,89 | 26,74 | 758,20 | 1,442 | 1,4500 | — 0,008 |

Wie man sieht, sind die berechneten Zahlen höchstens nur um 0,01 des Gesammtwerthes in jedem Falle grösser als die direkt beobachteten; es kann dies seinen Grund darin haben, dass als Spannkräfte $s$ und $s'$ diejenigen genommen sind, welche im leeren Raum des Barometers beobachtet wurden.

Die Spannkräfte in der Luft sind um ein Geringes kleiner, wie wir sahen; eine sehr geringe Verkleinerung der Werthe s und $s'$ genügt, um die berechneten Zahlen mit den beobachteten übereinstimmend zu machen.

Es folgt somit, dass wir zur Bestimmung der Dichte des Wasserdampfes in der Luft dieselbe als constant und gleich der theoretischen Dichtigkeit 0,623 setzen dürfen, wie wir es §. 16 thaten.

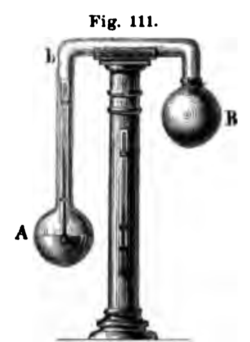
Um nun dies Gewicht des Wasserdampfes in einem gegebenen Luftvolumen unter gewöhnlichen Umständen zu bestimmen, bedarf es, wenn man nicht die eben angeführte Methode anwenden will, nur der Kenntniss der Spannkraft der in der Luft vorhandenen Dämpfe, da man dann aus der Temperatur derselben sofort das Gewicht berechnen kann, nach der Gleichung

$$\pi = v \cdot \delta \cdot \omega \cdot \frac{s}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}.$$

Es gibt nun vorzugsweise zwei Methoden, welche dazu dienen, die Spannkraft des Wasserdampfes in der Luft zu bestimmen; die eine dieser Methoden bestimmt die Temperatur, für welche die Luft bei der vorhandenen Wassermenge mit Wasserdampf gesättigt wäre, die andere berechnet die Spannkraft des Dampfes aus der beobachteten Abkühlung eines befeuchteten Thermometers.

Der verbreitetste Apparat, um nach der ersten Methode die Spannkraft der Wasserdämpfe in der Luft zu bestimmen, ist das Daniell'sche Hygrometer[1]) Dasselbe besteht (Fig. 111) aus zwei Kugeln $A$ und $B$, welche durch eine weite zweimal gebogene Röhre verbunden sind. Die Kugel $A$ ist meist von dunklem Glase und überdies noch in einem Ringe glänzend vergoldet. Dieselbe enthält Aether bis ungefähr zur Hälfte; ein sehr empfindliches Thermometer ist in der Verbindungsröhre so befestigt, dass das Gefäss sich im Mittelpunkte der Kugel befindet, und so in die obern Schichten des Aethers eintaucht. Vor dem Zuschmelzen der Kugel $B$ ist der Apparat vollständig luftleer gemacht. Die Kugel $B$ ist von einem feinen Gewebe, Gaze oder Battist umgeben. Um mit dem Apparate zu experimentiren, stellt man ihn dann so auf, dass man in der Kugel $A$, von der glänzenden Oberfläche derselben reflectirt, das Bild des hellen Himmels oder irgend eines hellen Gegenstandes sieht, und tröpfelt dann mit einer Pipette auf die Kugel $B$ Aether. Derselbe verdampft sehr rasch und kühlt dann in Folge des Wärmeverbrauchs beim Verdampfen die Kugel $B$ sehr stark ab. Diese Abkühlung der Kugel $B$ bewirkt, dass sich die den Apparat erfüllenden Aetherdämpfe dort niederschlagen, und dass der Aether aus $A$ allmählich zur Kugel $B$ hinüberdestillirt. Die Verdampfung des Aethers in $A$ hat auch dort einen Wärme-

Fig. 111.




1) *Daniell*, Gilbert's Ann. Bd. LXVIII.

verbrauch und allmähliche Abkühlung der Kugel $A$ zur Folge, und nach einiger Zeit wird die Kugel $A$ bis zu der Temperatur abgekühlt sein, bei welcher die Luft durch den effectiv in ihr vorhandenen Wasserdampf vollständig gesättigt ist. Kühlt man dann durch fortgesetztes Verdampfen die Kugel $A$ noch weiter ab, so wird die geringste Abkühlung schon bewirken, dass in der die Kugel $A$ umgebenden Luftschicht sich nicht mehr aller Wasserdampf halten kann; derselbe schlägt sich in Form eines feinen Thau's auf die Kugel nieder, und trübt das von der vorher glänzenden Kugel reflectirte Bild. Beobachtet man daher in dem Moment, wo der Thau auf der Kugel sich nieder zu schlagen beginnt, das im Innern der Kugel angebrachte Thermometer, so erhält man darin die Temperatur, für welche die Luft mit dem vorhandenen Wasserdampf gesättigt ist, demnach aus den Spannkraftstabellen die Spannkraft des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes.

Das Hygrometer von Daniell in dieser einfachen Form ist indess aus mehreren Gründen nicht im Stande, vollkommen sichere Resultate zu geben. Zunächst nämlich gibt das Thermometer in der Kugel die Temperatur in den obern Schichten des die Kugel $A$ erfüllenden Aethers an, in denen vorwiegend die Verdampfung vor sich geht; da nun aber die Flüssigkeiten schlechte Wärmeleiter sind, so wird die Temperatur hier immer etwas niedriger sein als an den Wänden der Kugel, die Temperatur, die wir beobachten, ist somit etwas niedriger als diejenige, für welche die Luft mit Wasserdampf gesättigt ist.

Ferner muss bei der Bestimmung des Thaupunktes der Beobachter eine längere Zeit in der Nähe des Apparates verweilen; da nun bei jedem Athemzuge eine gewisse Quantität Wasserdampf ausgehaucht wird, so ist es sicher, dass der Feuchtigkeitszustand der Luft in der Nähe des Apparates geändert wird. Ueberdies wird auch durch die Verdampfung des Aethers an der Kugel $B$ der Feuchtigkeitszustand geändert, indem dadurch die Kugel $B$ sehr stark abgekühlt und deshalb Wasserdampf condensirt wird, und indem andererseits der Aether niemals ganz wasserfrei ist, also beim Verdampfen immer Wasserdampf aussendet.

Döbereiner[1]) hat daher für den Apparat eine andere Form vorgeschlagen, auf welche später ebenfalls Regnault kam, welcher dieselbe dann ausführte[2]). In dieser Form sind alle jene Unbequemlichkeiten vermieden. An das eine Ende einer an beiden Enden offenen Glasröhre *cd* (Fig. 112) ist ein fingerhutförmiges Gefäss von sehr dünnem polirten Silberblech angesetzt, welches die Röhre unten abschliesst. Oben ist die Röhre *cd* mit einem dreifach durchbohrten fest anschliessenden Kork verschlossen. In der mittlern Durchbohrung des Korkes ist ein Thermometer befestigt, dessen Gefäss sich gerade in der Mitte des fingerhutförmigen Gefässes befindet; durch die zweite Durchbohrung

1) *Döbereiner*, Gilbert's Ann. Bd. LXX.
2) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XV.

reicht eine dünne an beiden Seiten offene Glasröhre bis fast auf den Boden des Fingerhutes; durch die dritte Durchbohrung ist die gebogene Röhre *t* eingeführt, welche, ebenfalls an beiden Enden offen, bis eben unter den Kork in die Röhre *cd* reicht. In diesen Apparat wird dann bis etwas über den silbernen Fingerhut Aether gefüllt, so dass das Gefäss des Thermometers vollständig von demselben umgeben ist. An das Rohr *t* wird dann ein Kautschuk- oder Bleirohr befestigt und mit diesem das Innere der Röhre *cd* mit einem Aspirator in Verbindung gesetzt, welcher in einiger Entfernung von dem Apparate aufgestellt wird. Das Thermometer des Apparates wird durch ein Fernrohr beobachtet, welches neben dem Aspirator steht, so dass der Beobachter dem Hygrometer sich nicht zu nähern braucht.

Fig. 112.



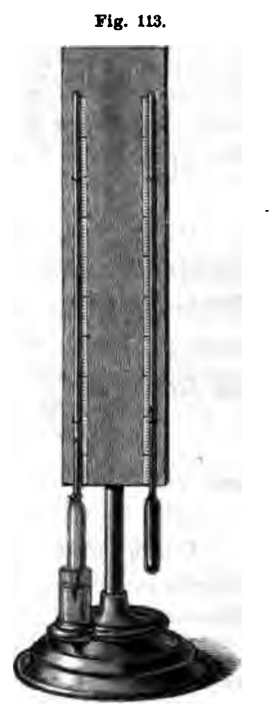
Indem nun der Beobachter den Aspirator öffnet, dringt ein Luftstrom durch den im Fingerhut enthaltenen Aether; derselbe bringt den Aether zum Verdampfen und kühlt ihn so ab. Durch Reguliren des Wasserausflusses aus dem Aspirator lässt man diese Abkühlung sehr langsam und regelmässig vor sich gehen, und man kann so sehr leicht den Moment beobachten, wo der Fingerhut sich mit Thau beschlägt, indem durch das Fernrohr betrachtet der Glanz des Fingerhutes verschwindet. Man wählt nun immer ein Fernrohr mit grossem Gesichtsfelde und stellt dasselbe so weit entfernt auf, dass man zugleich den Fingerhut und das Thermometer beobachten kann. In dem Augenblicke, in welchem der Thau sich niederschlägt, beobachtet man das Thermometer. Die beobachtete Temperatur ist dann der Thaupunkt. Zur Controle schliesst man dann den Aspirator, lässt den Apparat in Folge der höhern Temperatur der Umgebung sich wieder erwärmen, und beobachtet die Temperatur, bei welcher der Thau wieder verschwindet. Man wird letztere gewöhnlich um ein Geringes höher finden als erstere, da man den Thau erst wahrnimmt, wenn er sich niedergeschlagen hat und den Fingerhut wieder glänzend sieht, wenn er verschwunden ist; das Mittel aus beiden Temperaturen wird dann genau die Sättigungstemperatur der Luft sein.

Um die Genauigkeit der Beobachtung noch zu vermehren, bringt Regnault neben dem Apparat noch einen zweiten ganz gleich eingerichteten an, der indess keinen Aether enthält und dessen Pfropfen nur eine Durchbohrung besitzt, um ein Thermometer durchzulassen. Durch das Fernrohr kann man beide Fingerhüte deutlich sehen, und durch Vergleichung beider lässt sich mit

grösster Genauigkeit bestimmen, wann der eine seinen Glanz verliert oder wann er ihn wieder erhält. Zugleich dient das Thermometer in dieser Röhre dazu, die Temperatur der umgebenden Luft in unmittelbarster Nähe des Condensators zu beobachten. Wie man sieht, sind bei dieser Anordnung des Apparates alle die Fehlerquellen vermieden, welche die Zweckmässigkeit des einfachen Daniell'schen Hygrometers beeinträchtigen, und mit einiger Uebung gelingt es leicht, schnell ein sicheres Resultat zu erhalten.

Die andere Methode zur Bestimmung der Spannkraft des Wasserdampfes in der Luft beruht auf der Abkühlung, welche ein benetzter Körper in freier Luft durch den Wärmeverbrauch beim Verdampfen erfährt. Sie ist angewandt in dem Psychrometer von August[1]). Dasselbe besteht (Fig. 113) aus zwei Thermometern, welche neben einander auf einer und derselben Platte befestigt sind. Das eine der beiden Thermometer ist mit einem feinen Gewebe umhüllt, welches dadurch nass erhalten wird, dass die Enden desselben in ein kleines mit Wasser gefülltes Gefäss hinabhängen, welches unter dem Thermometer befestigt ist.

Fig. 113.



Wenn die umgebende Luft nicht mit Wasserdampf gesättigt ist, so wird von der feuchten Hülle Wasser verdampfen und durch den Wärmeverbrauch beim Verdampfen das feuchte Thermometer unter die Temperatur der Umgebung abgekühlt werden. Dadurch aber, dass das Thermometer jetzt kälter ist als die Umgebung, erhält es Wärme von dieser, und zwar um so mehr, je kälter es ist, deshalb wird nach einiger Zeit das Thermometer eine constante niedrigere Temperatur anzeigen, als das trockene; nämlich dann, wenn die Wärmeabgabe beim Verdampfen gleich ist der Wärmezufuhr von aussen in Folge der niedrigern Temperatur des Thermometers. Aus der Temperaturdifferenz der beiden Thermometer lässt sich dann die Spannkraft des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes berechnen.

Nach den im Anfange dieses Paragraphen erwähnten Beobachtungen von Dalton ist nämlich die Menge Wasser, welche von einer gegebenen Oberfläche verdampft, proportional der Differenz zwischen dem Maximum der Spannkraft $S$ für die Temperatur der Oberfläche und der Spannkraft $x$ des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes, ferner umgekehrt proportional dem Drucke der umgebenden Luft, welcher durch den Barometerstand $B$ gemessen wird. Wir werden daher von der Zeit an, wo die Temperatur der feuchten Kugel constant

1) *August*, Poggend. Ann. Bd. V. Psychrometertafeln. Berlin 1848.

und gleich $t'$ geworden ist, die in der Zeiteinheit sich bildende Dampfmenge gleich setzen können

$$\frac{C}{B}(S - x),$$

worin $C$ eine Constante und $S$ das Maximum der Spannkraft für die Temperatur $t'$ des feuchten Thermometers bedeutet. Die Wärmemenge, welche dieser Dampf zu seiner Bildung verbraucht, ist nun der Menge des Dampfes proportional; ist daher $l$ die Wärmemenge, welche ein Gramm Wasser beim Verdampfen verbraucht, so ist

$$\frac{C\,.\,l}{B}(S - x) = \frac{D}{B}(S - x)$$

die Wärmemenge, welche bei der Bildung des Dampfes verbraucht wird.

Ist nun die Temperatur der umgebenden Luft gleich $t$, die Differenz der Temperaturen des feuchten und des trocknen Thermometers $t - t'$, so erhält das feuchte Thermometer von der Luft in derselben Zeit eine gewisse Wärmemenge, welche wir der Temperaturdifferenz proportional setzen dürfen, welche also, wenn $E$ eine Constante bedeutet, gleich ist

$$E(t - t').$$

Da die Temperatur des Thermometers constant ist, so folgt, dass die Wärmeabgabe beim Verdampfen des Wassers gleich ist der Wärmezufuhr von aussen, oder dass

$$\frac{D}{B}(S - x) = E(t - t'),$$

und daraus dass

$$S - x = \frac{E}{D}(t - t')\,.\,B = A(t - t')\,.\,B$$

und

$$x = S - A(t - t')\,B.$$

Um demnach die Spannkraft $x$ des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes zu berechnen, bedarf es ausser den beobachteten Grössen nur der Bestimmung der Constanten $A$.

August hat die Constante $A$ theoretisch durch Rechnungen, auf welche wir hier nicht eingehen, bestimmt und gefunden

$$A = 0{,}000885.$$

Mit Berücksichtigung der neuen Angaben über die diesen Rechnungen zum Grunde liegenden Beobachtungsgrössen findet Regnault[1]) durch dieselben Rechnungen

$$A = 0{,}000635.$$

Regnault hat indess darauf aufmerksam gemacht, dass die so bestimmte Constante nicht allgemein gültig sein kann, da die Rechnung keine Rücksicht

1) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Série. T. XV.

darauf nimmt, ob die Luft bewegt sei oder nicht, während doch offenbar die Bewegung der Luft auf die Verdunstung von Einfluss ist. Sie könne deshalb nur für eine mässig bewegte Luft gelten, wo die Voraussetzungen der Rechnung begründet sind, dass nämlich jedesmal die mit Wasserdampf gesättigte Luftschicht, welche das feuchte Thermometer umhüllt, fortgenommen wird, die Luft aber nur so langsam sich bewegt, dass die am Thermometer vorbeistreichende Luft mit Wasserdampf gesättigt ist. In freier nur mässig bewegter Luft, welche überdies ziemlich trocken war, fand Regnault auch bei Vergleichung des Psychrometers mit dem Hygrometer, dass die nach der Formel aus der Temperaturdifferenz berechnete Spannkraft mit der am Hygrometer beobachteten übereinstimmte. Unter andern Verhältnissen, besonders in geschlossenen Räumen, war das jedoch nicht der Fall. Nach Regnault ist es deshalb, um genaue Resultate zu erhalten, nothwendig, für bestimmte Verhältnisse die Constante $A$ durch Vergleichung zwischen dem Psychrometer und Hygrometer zu bestimmen. Durch eine Anzahl Versuche fand dann Regnault z. B., dass in sehr feuchter Luft, in welcher mehr als die Hälfte des zur Sättigung erforderlichen Wasserdampfes vorhanden ist, der Coefficient gleich wird

$$A = 0,000792.$$

Begnügt man sich mit einer mittlern Genauigkeit, die unter gewöhnlichen Umständen, wo die Luft nicht die Hälfte des zur Sättigung erforderlichen Wasserdampfes enthält, von der Wahrheit nicht weit entfernt ist, und sorgt man in geschlossenen Räumen durch mässige Bewegung des Apparates dafür, einen gelinden Luftstrom an der feuchten Kugel herzustellen, so genügt es nach August zu setzen

$$A = 0,000952.$$

Hat man nach einer dieser Methoden die Spannkraft des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes bestimmt, so erhält man aus der Gleichung

$$\Pi = v \cdot \delta \cdot \omega \cdot \frac{s}{760} \frac{1}{1 + \alpha t}$$

das Gewicht des in einem gegebenen Volumen Luft enthaltenen Wasserdampfes, und hat somit alle Grössen, welche nothwendig sind, um bei genauen Wägungen die Gewichte auf den luftleeren Raum zu reduciren.

Die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft hat vorzüglich ein meteorologisches Interesse, da von ihm eine grosse Anzahl von Erscheinungen in der Atmosphäre abhängen. Es würde jedoch zu weit führen, hier darauf einzugehen, es sei nur erwähnt, dass bei Barometerbeobachtungen die Spannkraft des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes in Rechnung zu ziehen ist, wenn es sich darum handelt, den Druck der trockenen Luft zu bestimmen. Derselbe ist gleich der Differenz zwischen dem Barometerstande und der Spannkraft des Wasserdampfes.

## Sechstes Kapitel.

### Wärmeentwicklung durch chemische Processe.

### §. 78.

**Wärmeerzeugung durch den Verbrennungsprocess.** Von den Vorgängen im Innern der Körper, welche durch die Wärme bedingt oder mit einer Aenderung des Wärmeinhaltes verbunden sind, bleibt uns jetzt noch eine Gruppe zu betrachten übrig, nämlich die Gruppe der chemischen Vorgänge, die chemischen Verbindungen und Zersetzungen. Wir haben dieselben indess nur von einer Seite zu betrachten, nämlich nur die Aenderungen des Wärmeinhaltes der Körper bei den stattfindenden Verbindungen und Zersetzungen, indem in Folge dieser Aenderungen jene chemischen Processe für uns die hauptsächlichste irdische Wärmequelle bilden. Nur insoweit haben diese Vorgänge ein physikalisches Interesse; die andere Seite der Frage, wie diese Vorgänge verlaufen, und wie ihr Verlauf etwa durch die Aenderungen des Wärmeinhaltes bedingt werde, zu besprechen, ist Aufgabe der Chemie.

Dass jeder Vorgang, welcher die chemische Beschaffenheit einer Substanz ändert, im allgemeinen mit einer Aenderung des Wärmeinhaltes verbunden sein muss, dass somit bei solchen Vorgängen entweder eine Entwicklung oder ein Verbrauch von Wärme stattfinden muss, das ergibt sich unmittelbar daraus, dass bei allen diesen Aenderungen innere und meistens auch äussere Arbeit gewonnen oder geleistet wird. Es tritt jedesmal eine Aenderung der Energie der Körper ein, und je nach dem Sinne und Werthe der Energieänderung muss die Entwicklung von Wärme eine verschiedene sein. Bei Herstellung einer Verbindung nach festen Verhältnissen wird im allgemeinen, da die vorher getrennten Atome sich zu Atomcomplexen oder Molekülen verbinden, eine Verminderung der Energie eintreten, somit wird man dabei im allgemeinen eine Entwicklung von Wärme beobachten müssen. Die Erfahrung bestätigt das, indem derartige Verbindungen fast immer von einer Wärmeentwicklung begleitet sind, welche oft zugleich Glüh- und Lichterscheinungen zur Folge haben. Am hervorragendsten ist das der Fall bei der Verbindung der Körper mit Sauerstoff, bei dem Oxydations- oder Verbrennungsprocess, weshalb gerade dieser die bedeutendste irdische Wärmequelle ist.

Schon bald nachdem man in den Stand gesetzt war, Wärmemengen quantitativ zu bestimmen, versuchte man es, die beim Verbrennungsprocess entwickelte Wärme zu messen, theils zu praktischen Zwecken, um den Werth der verschiedenen Heizmaterialien zu vergleichen, theils zu wissenschaftlichen Zwecken.

Lavoisier liess zu dem Ende bestimmte Quantitäten der verschiedenen Körper in dem Eiscalorimeter verbrennen und beobachtete die Menge des ge-

schmolzenen Eises[1]). Crawford, Rumford und Dalton[2]) wandten zu demselben Zwecke das Wassercalorimeter an, sie verbrannten z. B. Flüssigkeiten in einer Lampe, so dass die Flamme gerade den Boden des Calorimeters berührte, und liessen, indem sie über der Flamme einen kleinen Trichter anbrachten, an welchen eine mehrfach durch das Calorimeter hin- und hergeleitete Röhre angesetzt war, die gasförmigen Verbrennungsprodukte durch das Wasser des Calorimeters entweichen. Folgende Tabelle enthält einige der von diesen Physikern erhaltenen Resultate; wir führen sie an, um einen Satz zu erwähnen, welchen Welter aus denselben schliessen zu können glaubte.

| Substanzen | Wärme durch die Verbr. von 1 Gr. Substanz | Wärme durch 1 Gr. verbrauchten Sauerstoff | |
|---|---|---|---|
| Wasserstoff | 23400 | 2910 | Lavoisier |
| Kohle | 7226 | 2722 | " |
| Phosphor | 7500 | 5885 | " |
| Alkohol | 6195 | 3019 | Rumford |
| Olivenöl | 9044 | 2993 | " |
| Trockenes Holz | 4314 | 3093 | " |

Der Schluss, welchen Welter[3]) aus diesen Zahlen zog, war der, dass die Wärmemengen, welche beim Verbrauche gleicher Sauerstoffmengen durch die verschiedensten Substanzen erzeugt werden, einander gleich sind oder in einem einfachen Verhältniss zu einander stehen. Die Zahlen der letzten Reihe scheinen in der That diesen Schluss zu rechtfertigen, da sie alle, ausser der für Phosphor, nahe gleich 3000 sind, diejenige für Phosphor aber nahe gleich 6000 ist.

Spätere und genauere Versuche haben diesen Satz indess nicht bestätigt; schon Despretz[4]) trat gegen denselben auf, indem er einige Versuche ausführte, welche mit einem vollkommneren Calorimeter angestellt waren, welche von den frühern sehr abweichende Resultate ergaben. Er fand, dass bei dem Verbrauche von 1 Gr. Sauerstoff die von Wasserstoff entwickelte Wärmemenge 2578 Wärmeeinheiten betrage, die von Kohle 2967 und die von Eisen 5325. Phosphor, Zink und Zinn lieferten wenig von der durch Eisen erhaltenen abweichende Wärmemengen.

Die ersten ausführlichen und genauern Versuche rühren indess von Dulong her. Derselbe hat seine Arbeit selbst nicht mehr veröffentlicht, alles was man von derselben kennt, sind die in seinen hinterlassenen Papieren gefundenen Resultate und die Beschreibung des von ihm benutzten Apparates, welche sein Assistent Cabart gegeben hat[5]).

1) *Lavoisier,* Histoire de l'Acad. de France 1781.
2) Man sehe Gehler's physik. Wörterb. II. Aufl. Bd. X. 1. Art. Wärme.
3) *Welter,* Ann. de chim. et de phys. T. XIX.
4) *Despretz,* Ann. de chim. et de phys. T. XXXVII. Poggend. Ann. Bd. XII.
5) *Dulong,* Poggend. Ann. Bd. XLV.

Den Dulong'schen Apparat zeigt Fig. 114. Die Verbrennung der zu untersuchenden Körper geschah in der Kammer *A*, welche sich in einem grössern mit Wasser gefüllten Kasten befand. Der nothwendige Sauerstoff wurde durch das nahe am Boden von *A* mündende Rohr *B* hinzugeführt; die gasförmigen Verbrennungsprodukte entwichen durch das Schlangenrohr *DEG*, damit sie sich auf die Temperatur des Calorimeters abkühlten. Ein Thermometer diente zur Messung der Temperaturerhöhung.

Fig. 114.



Die Gase wurden aus einer Spitze verbrannt, wie es die Zeichnung darstellt. Die Verbrennung der Flüssigkeiten geschah mittels einiger Baumwollfäden, welche in eine am einen Ende verschlossene, die Flüssigkeit enthaltende Röhre tauchten.

Die Metalle wurden mit Ausnahme des Eisens, welches als Spirale angewandt wurde, in Pulverform genommen; sie waren in einer Kapsel von Kupfer mit einem indifferenten Körper vermischt, damit sie nicht zusammenbacken sollten.

Um den Einfluss der Strahlung zu vermindern, benutzte Dulong den Rumford'schen Kunstgriff, dass er das Calorimeter beim Beginne des Versuches ungefähr ebenso weit unter die Temperatur der Umgebung erkalten liess, als es am Schlusse desselben wärmer war wie letztere.

Weitere Details sind über Dulong's Versuche nicht bekannt. Die von Dulong gefundenen Resultate enthält folgende Tabelle. Als Wärmeeinheit ist jene Wärmemenge genommen, welche ein Gramm Wasser um 1° C. erhöht.

| Name der Substanz | Erzeugte Wärmemenge von | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 Liter Dampf des verbrannten Körpers | 1 Gr. des verbrannten Körpers | 1 Liter verbrannter Sauerstoff | 1 Gr. verbrannter Sauerstoff |
| Wasserstoff. . . . . . | 3106 | 34601 | 6212 | 4325 |
| Sumpfgas. . . . . . . | 9587 | 13350 | 4793 | 3337 |
| Kohlenoxydgas. . . . | 3130 | 2490 | 6260 | 4358 |
| Oelbildendes Gas. . . | 15338 | 12203 | 5113 | 3560 |
| Absol. Alkohol. . . . | 14375 | 6962 | 4792 | 3336 |
| Kohle . . . . . . . . | 7858 | 7295 | 3929 | 2735 |
| Terpentinöl . . . . . | 70607 | 10836 | 5043 | 3511 |
| Olivenöl . . . . . . . | — | 9862 | — | — |
| Aethyläther . . . . . | 31335 | 9431 | 5256 | 3659 |

| Name der Substanz | Erzeugte Wärmemenge von | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 Liter Dampf des verbrannten Körpers | 1 Gr. des verbrannten Körpers | 1 Liter verbrannter Sauerstoff | 1 Gr. verbrannter Sauerstoff |
| Schwefel in Sauerstoff | — | 2601 | — | 2600 |
| Eisen . . . . . . . . . | — | — | 6216 | 4327 |
| Zinn . . . . . . . . . | — | — | 6508 | 4531 |
| Kupfer . . . . . . . . | — | — | 3722 | 2591 |
| Antimon . . . . . . . | — | — | 5484 | 3818 |
| Zink . . . . . . . . . | — | — | 7577 | 5275 |
| Kobalt . . . . . . . . | — | — | 5721 | 3983 |
| Nickel . . . . . . . . | — | — | 5333 | 3706 |

Wie man sieht, bestätigen diese Zahlen den Welter'schen Satz durchaus nicht. Dulong vermuthete nach einer Bemerkung auf einem in seinem Nachlasse gefundenen Blatte, dass eine einfache Beziehung zwischen den durch gleiche Sauerstoffabsorption erzeugten Wäemenengen und den specifischen Wärmen der betreffenden Substanzen existire. Neuere Untersuchungen haben eine solche nicht erkennen lassen.

Seit Dulong haben fast zu gleicher Zeit Andrews und Favre und Silbermann die Verbrennungswärme zum Gegenstande ausgedehnter Untersuchungen gemacht.

Zur Untersuchung der Verbrennungswärme der Gase brachte Andrews[1]) dieselben mit dem zur Verbrennung nothwendigen Sauerstoffe gemischt in ein ringsgeschlossenes Gefäss von dünnem Kupferblech von circa 380 Cubcent. Inhalt. In das Gefäss waren zwei Silberdrähte eingeleitet, welche im Innern durch einen sehr feinen Platindraht verbunden waren. Durch dieselben konnte ein elektrischer Strom geleitet werden, welcher den Platindraht zum Glühen brachte und dadurch das Gasgemenge entzündete.

Dieses so vorgerichtete Gefäss wurde in einen grössern Cylinder so eingesetzt, dass es den Boden und Deckel desselben mit zwei Spitzen berührte, und dann das äussere Gefäss mit einer gewogenen Wassermenge gefüllt. In dem Deckel dieses Cylinders befand sich eine mit einem Kork verschliessbare Oeffnung, welche gestattete, ein Thermometer in das Wasser zur Bestimmung der Temperatur einzusenken.

Dieser Cylinder wurde in einen noch geräumigern Cylinder eingesetzt, und zwar wieder so, dass der Boden und Deckel desselben von zwei Spitzen des zweiten Cylinders berührt wurde, wodurch der innere Cylinder in dem äusseren befestigt war. Der Zwischenraum zwischen beiden wurde leer ge-

1) *Andrews*, Poggend. Ann. Bd. LXXV.

lassen. Der ganze Apparat konnte mit einer Kurbel um eine zur Axe der Cylinder senkrechte Axe gedreht werden.

Bei den Versuchen wurde nun zunächst etwa eine halbe Minute lang der Apparat in Rotation versetzt, und dann die Temperatur des Wassers im Calorimeter bestimmt. Dann wurde durch den elektrischen Strom der Platindraht zum Glühen gebracht und so das Gasgemenge verpufft. Der Deckel des Calorimeters wurde dann rasch geschlossen und während 35 Secunden rotiren gelassen, da sich zeigte, dass in dieser Zeit das Calorimeter das Temperaturmaximum erreichte, also alle durch die Verbrennung entstandene Wärme aufgenommen hatte. Dann wurde das Thermometer, welches auf die durch einen vorläufigen Versuch bestimmte Temperatur erwärmt war, rasch eingetaucht und die eingetretene Temperaturerhöhung genau bestimmt.

Da Andrews ebenfalls den Rumford'schen Kunstgriff anwandte und der ganze Versuch nicht eine Minute in Anspruch nahm, so konnte der Wärmeverlust durch Strahlung fast vernachlässigt werden. Um ihn indess in Rechnung zu ziehen, wurde nach jedem Versuche der Apparat wieder 35 Secunden in Rotation versetzt und die Erkaltung während dieser Zeit beobachtet. Die Hälfte der beobachteten Abkühlung nahm Andrews für die anzubringende Berichtigung, sie überstieg niemals $0^0,005$ C.

Der zur Untersuchung der festen Körper angewandte Apparat war dem beschriebenen ganz ähnlich. Der Verbrennungsraum war wieder ein kupfernes, mit Sauerstoff gefülltes Gefäss, welches mit einem Deckel dicht verschlossen werden konnte. Von dem Deckel hing in dasselbe ein Napf von Platin herab, der zur Aufnahme des zu verbrennenden Körpers diente. Derselbe wurde wieder durch einen passend angebrachten, durch einen elektrischen Strom glühenden Platindraht entzündet. Dieser Apparat wurde dann in ein Wassercalorimeter hineingehängt, so dass er auf- und abbewegt werden konnte und dadurch zugleich als Rührer diente. Das Calorimeter war von einem Blechcylinder umgeben, um die Wärmeabgabe durch Strahlung möglichst zu vermindern.

Wegen der längern Dauer dieser Versuche, circa 16 Minuten, bestimmte Andrews zunächst durch direkte Versuche die Wärmeabgabe in Folge der Strahlung und erhielt eine Gleichung, welche die Temperaturänderungen zu berechnen gestattete.

Im übrigen wurde der Versuch in ganz ähnlicher Weise wie vorhin angestellt. Nachdem der Apparat eingerichtet war, wurde zunächst die Temperatur des Calorimeters beobachtet, dann der Körper entzündet, unter stetem Bewegen der Kammer der Gang des Thermometers bis zum Maximum beobachtet, und diesem die berechnete Abkühlung hinzugefügt. Aus der so erhaltenen Temperaturerhöhung und dem bekannten Wasserwerth des Calorimeters wurde dann die entwickelte Wärmemenge berechnet.

Die sämmtlichen von Andrews erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

| Substanzen | Erzeugte Wärmemengen | | |
|---|---|---|---|
| | beim Verbrauch von | | Durch 1 Gr. Substanz |
| | 1 Lit. Sauerst. | 1 Gr. Sauerst. | |
| Wasserstoff . . . . . | 6072 | 4226 | 33808 |
| Kohlenoxyd . . . . . | 6114 | 4255 | 2413 |
| Sumpfgas . . . . . . | 4716 | 3278 | 13108 |
| Oelbildendes Gas . . | 5005 | 3483 | 11942 |
| Alkohol . . . . . . . | 4716 | 3282 | 6850 |
| Kohle . . . . . . . . | 4256 | 2962 | 7900 |
| Schwefel . . . . . . | 3315 | 2307 | 2307 |
| Phosphor . . . . . . | 6479 | 4509 | 5747 |
| Zink . . . . . . . . | 7710 | 5366 | 1301 |
| Eisen . . . . . . . . | 5940 | 4134 | — |
| Zinn . . . . . . . . | 6078 | 4230 | — |
| Zinnoxydul . . . . . | 6249 | 4349 | 521 |
| Kupfer . . . . . . . | 3440 | 2394 | — |
| Kupferoxydul . . . . | 3288 | 2288 | 256 |

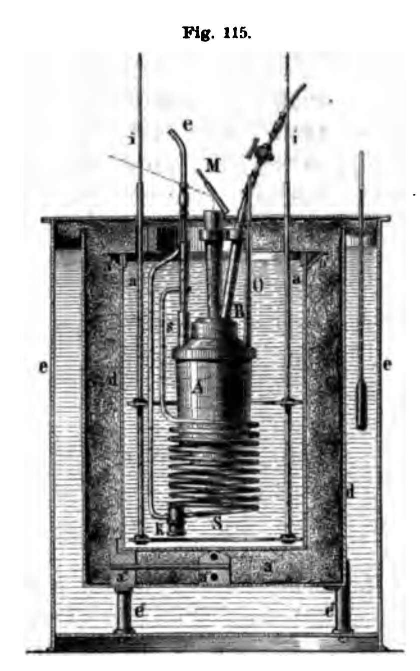
Die von Andrews benutzte Kohle war Holzkohle; sie war vor dem Verbrennen zunächst mit Königswasser gekocht, dann mehrere Stunden in trocknem Chlorgase rothglühend erhalten, und schliesslich unter einer Bedeckung von Kohlen in starke Weissgluth versetzt. Auf diese Weise wird aller Sauerstoff und Wasserstoff, welchen die gewöhnliche Holzkohle noch enthält, fortgetrieben. Die zurückbleibende Asche wurde nach dem Versuche von dem Gewicht der verwandten Kohle in Abzug gebracht.

Favre und Silbermann [1]) wandten bei ihren zahlreichen und ausgedehnten Versuchen ein Calorimeter an, welches demjenigen von Dulong nachgebildet war. Die wesentlichen Theile desselben sind wieder die Verbrennungskammer und das Calorimeter. Die Verbrennungskammer *A* (Fig. 115) besteht aus einem Gefässe von dünnem vergoldeten Kupferblech. Zur Einführung des Sauerstoffs in dieselbe diente das Rohr *O*, welches mit einem unter dem Drucke einer Atmosphäre mit Sauerstoff gefüllten Gasometer in Verbindung stand. In einzelnen Fällen diente auch das durch den Deckel schräg in die Kammer eintretende Rohr *B* zur Zuführung des Sauerstoffs, welcher dann direkt auf den zu verbrennenden Körper strömte. Sonst diente das letztere Rohr zur Einführung der zu verbrennenden Gase. Bei der Verbrennung der leicht brennbaren flüssigen und festen Körper war es verschlossen. Die gasförmigen Verbrennungsprodukte entweichen durch das Schlangenrohr *sSe*; entstehen derartige nicht, so wird dieses Rohr bei *e* luftdicht verschlossen.

1) *Favre* und *Silbermann*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXXIV.

Durch den Deckel reicht in die Verbrennungskammer ferner das oben mit einer dicken Glasplatte versehene Rohr *MA*. Auf dasselbe ist oben ein Spiegel *M* gesetzt, dessen Einfallsloth nach unten gegen die Verticale geneigt ist, so dass man von der Seite her den Gang der Verbrennung beobachten und ihn dann nach Bedürfniss regeln kann.

Flg. 115.




Dieser ganze Apparat ist mit drei feinen, in der Zeichnung fortgelassenen Stangen an dem Deckel des Calorimeters *aa* befestigt, so dass er, bis auf die erwähnten Röhren, welche den Deckel des Calorimeters durchsetzen, ganz unter Wasser taucht. Das eigentliche Calorimeter *aa* ist ein Kupfercylinder, 2 Decimeter hoch und 12 Centimeter im Durchmesser. Es ist zur Verminderung des Emissionsvermögens auswärts versilbert und polirt. Dasselbe ist mit einem ebenfalls versilberten Deckel von Kupfer bedeckt, welcher die nöthigen Oeffnungen hat, um ein Thermometer einzusetzen, ferner um die Stangen *ii* eines Rührers hindurchzulassen und schliesslich eine grosse Oeffnung in der Mitte, um die Röhrenleitungen zur Verbrennungskammer austreten zu lassen.

Das Calorimeter *aa* steht auf vier Korkfüssen in einem zweiten weitern Cylinder ebenfalls von Kupfer, so dass der Zwischenraum der Cylinderflächen 2 Cm. und der beider Böden 2,5 Cm. beträgt. Dieser Zwischenraum ist mit einem Schwanenpelz, die Daunenseite nach dem Calorimeter hingewandt, ausgefüllt, welcher so an dem äussern Cylinder befestigt ist, dass die Daunen die Calorimeterwand nicht berühren.

Der Cylinder *dd* steht schliesslich in einem dritten Gefässe *ee*, so dass der Zwischenraum zwischen beiden Gefässen 2,5 Cm., am Boden 3,5 Cm. beträgt; dieser Zwischenraum ist mit Wasser von der Temperatur der Umgebung gefüllt.

Durch diese Vorsichtsmaassregeln war die Strahlung gegen die Umgebung so sehr vermindert, dass die Abkühlung in einer Minute, wenn die Temperaturdifferenz $1^0$ C. war, nur $0^0,002$ betrug, wie aus ausgedehnten Versuchsreihen, welche zur Untersuchung der Erkaltung angestellt waren, sich ergab. Zugleich zeigte sich, dass, da die Temperaturdifferenz zwischen dem Calorimeter und dem Wasser in dem Gefässe *e* niemals $10^0$ erreichte, die Abkühlung stets der Temperaturdifferenz proportional gesetzt werden konnte. Ist daher in einer Zeit von *m* Minuten die mittlere Temperaturdifferenz des Calorimeters und

der Umgebung $t^0$, so ist die Erwärmung oder Abkühlung des Calorimeters in dieser Zeit

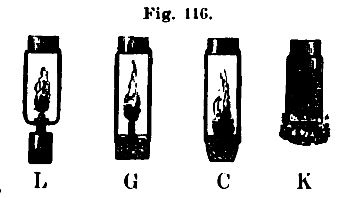
$$\Delta t = m \cdot 0{,}002\ t.$$

Favre und Silbermann wandten nun meist bei ihren Versuchen die Rumford'sche Compensationsmethode an, und theilten dann die ganze Versuchsdauer in mehrere Perioden. Indem der Gang des Thermometers stetig beobachtet wurde, erhielt man dann die mittlere Temperaturdifferenz $t$ für jede dieser einzelnen Perioden, und aus dieser wurde dann für jede Periode der Werth der Correction $\Delta t$ berechnet.

Zur Verbrennung der Gase wird das Gas durch die Röhre $B$ eingeleitet, indem das Zuleitungsrohr durch dasselbe in die Kammer eingeführt wird. Das Gas wird ausserhalb entzündet, und dann rasch das Rohr eingeschoben. Die Menge des verbrannten Gases wird gewöhnlich aus der Menge der entstandenen Verbrennungsprodukte, meist Kohlensäure und Wasser, bestimmt. Der Wasserdampf condensirt sich entweder in der Verbrennungskammer oder in der kleinen in dem Schlangenrohr befindlichen Kammer $k$. Die Kohlensäure wird in einem, mit dem Schlangenrohr verbundenen Kaliapparat absorbirt.

Zur Verbrennung der flüssigen Körper diente eine Lampe $L$ (Fig. 116), welche an dem Deckel der Verbrennnungskammer mit zwei Platindrähten befestigt war. Dieselbe bestand aus einem Gefäss von Kupfer, welches ungefähr 2 Cent. Cub. fasste, aus welchem der Docht hervorragte und bis fast zu seinem Ende von einem Ring umschlossen war. Die Lampe wurde vor dem Einsetzen entzündet und dann sehr schnell eingesetzt. Die festen Fette wurden in der Lampe $G$ (Fig. 116) verbrannt, deren Einrichtung wohl keiner weitern Erläuterung bedarf. Zur Verbrennung des Schwefels diente die kleine Porcellanschale $C$ (Fig. 116), welche ebenso wie die Lampen $L$ und $G$ an dem Deckel der Kammer befestigt waren. Zur Verbrennung der schwerer brennbaren Körper, wie der Kohlen, diente der kleine Platincylinder $K$ (Fig. 116), dessen Boden durchlöchert war und so als Rost diente. Um dieselben zu entzünden, wurde durch das Rohr $B$, nachdem die Kammer mit Sauerstoff gefüllt war, ein 4 — 5 Milligramm schweres Stück brennender Kohle auf die Kohlen des Cylinders $K$ geworfen und dann sofort durch $B$ Sauerstoff eingeblasen, indem das in $B$ mündende Zuleitungsrohr mit einem Gasometer voll Sauerstoff verbunden war.

Fig. 116.




Ueber den Gang der Versuche bedarf es wohl keiner weitern Erläuterung; aus der während der Verbrennung bestimmter Quantitäten der sämmtlichen Substanzen beobachteten und in der vorhin angegebenen Weise corrigirten Temperaturerhöhung wurde mit den bekannten Wasserwerthen des Calorimeters die entwickelte Wärmemenge in gewöhnlicher Weise berechnet. Als

Einheit der Wärmemenge ist auch hier jene genommen, welche ein Gramm Wasser zwischen 20° und 25° C. um 1° C. erwärmt.

Es wird am passendsten sein, wenn wir zunächst die hauptsächlichsten Resultate dieser Untersuchung folgen lassen, und aus diesen dann einige Schlüsse ziehen. Die Wärmemengen sind erhalten durch die Verbrennung von 1 Gr. der betreffenden Substanz.

| | | Nach Andrews. |
|---|---|---|
| Wasserstoff | 34462 | 33808 |
| Kohlenoxydgas | 2403 | 2413 |
| Holzkohle | 8080,0 | 7900 |
| Zuckerkohle | 8039,8 | |
| Gaskohle | 8047,3 | |
| Hochofengraphit | 7762,0 | |
| Natürl. Graphit | 7796,5 | |
| Diamant | 7770,1 | |
| Natürl. Schwefel | 2261,2 | 2307 |
| Schwefel vor 7 Jahren geschm. | 2216,8 | |
| Weicher Schwefel, vor 3 Monaten dargestellt | 2213,8 | |
| Schwefel, kryst. aus Schwefelkohlenstoff | 2225,8 | |
| Natürl. Schwefelkrystall | 2220,9 | |
| Geschm. Schwefel, eben wieder hart | 2263,9 | |
| Weicher Schwefel, kurz nach d. Darstellung | 2258,4 | |

Die für Holzkohle gefundene Verbrennungswärme übersteigt sämmtliche von frühern Beobachtern gefundene Werthe; Favre und Silbermann glauben, dass der Grund dafür darin liege, dass bei der Verbrennung derselben sich stets etwas Kohlenoxydgas bildet, welches die frühern Beobachter übersehen hatten. Sie bestimmten daher die Menge des auftretenden Kohlenoxydes und fügten die durch Verbrennung desselben entwickelte Wärmemenge der direkt bei Verbrennung der Kohle gefundenen Wärme hinzu.

Die in vorstehender Tabelle mitgetheilten Resultate zeigen, dass die entwickelte Wärmemenge bei der Verbrennung einer und derselben Substanz abhängig ist von der Molekularconstitution derselben, dass die verschiedenen allotropen Modificationen der Kohle und des Schwefels eine verschiedene Verbrennungswärme liefern. Dieses Resultat ist nach den Bemerkungen in der Einleitung dieses Paragraphen zu erwarten. Die durch den Verbrennungsprocess entwickelte Wärmemenge ist die in Wärme umgesetzte Differenz der Energie der vor der Verbrennung getrennten, nach der Verbrennung verbundenen Substanzen. Das Resultat der Verbrennung der verschiedenen allotropen Modificationen derselben Substanz ist nun stets dasselbe, bei der Kohle ist es

Kohlensäure, bei dem Schwefel schweflige Säure. Da nun die Energie der allotropen Modificationen eine verschiedene ist, wie sich daraus ergibt, dass der Uebergang von der einen zur andern fast stets von einer Aenderung des Wärmezustandes bedingt ist, so muss die Ueberführung derselben in den gleichen Endzustand eine verschiedene Wärmeentwicklung zur Folge haben.

Das gleiche Resultat wie die Verbrennung der allotropen Modificationen einer und derselben Substanz lieferte die Verbrennung einer Anzahl metamerer und polymerer Verbindungen, welche Favre und Silbermann untersuchten. Metamere Substanzen sind bekanntlich solche, welche genau dieselbe elementare Zusammensetzung haben, sich dagegen durch eine verschiedene Gruppirung der Atome unterscheiden; dass solche Substanzen eine verschiedene Wärmemenge bei der Verbrennung entwickeln, zeigen folgende Zahlen:

| Substanzen | Elementare Zusammensetzung | Verbrennungswärme |
|---|---|---|
| Essigsäure | $C_2 H_4 O_2$ | 3505 |
| Ameisensaures Methyl | | 4157,4 |
| Propionsäure | $C_3 H_6 O_2$ | 4670 |
| Essigsaures Methyl | | 5344 |
| Ameisensaures Aethyl | | 5279 |
| Buttersäure | $C_4 H_8 O_2$ | 5647 |
| Essigsaures Aethyl | | 6293 |
| Valeriansäure | $C_5 H_{10} O_2$ | 6439 |
| Buttersaures Methyl | | 6799 |
| Valeriansaures Methyl | $C_6 H_{12} O_2$ | 7091 |
| Buttersaures Aethyl | | 7376 |
| Valeriansaures Aethyl | $C_7 H_{14} O_2$ | 7835 |
| Essigsaures Amyl | | 7971 |

Wir schliessen daraus, dass die Energie der metameren Verbindungen eine verschiedene ist, da die Verbrennung derselben immer die gleichen Endprodukte, Kohlensäure und Wasser liefert.

Polymere Substanzen nennt man bekanntlich solche, welche bei genau gleicher elementarer Zusammensetzung ein verschiedenes Molekulargewicht haben, bei denen also eine verschiedene Anzahl von Atomen zu einem Molekül zusammengetreten sind. Die verschiedene Wärmeentwicklung bei der Verbrennung einer Anzahl polymerer Kohlenwasserstoffe zeigt folgende Zusammenstellung

| | | | berechnet |
|---|---|---|---|
| Aethylen | $C_2 H_4$ | 11857 | |
| Amylen | $C_5 H_{10}$ | 11491 | 11491 |
| Paramylen | $C_{10} H_{20}$ | 11303 | 11303 |
| Kohlenwasserstoff | $C_{11} H_{22}$ | 11262 | 11268 |
| Celen | $C_{16} H_{32}$ | 11055 | 11078 |
| Metamylen | $C_{20} H_{40}$ | 10928 | 11928. |

Sieht man von dem Aethylen ab, dessen Verbrennungswärme, als derjenigen eines gasförmigen Körpers, mit jener der flüssigen Kohlenwasserstoffe nicht unmittelbar verglichen werden kann, so ergibt sich, dass für jedes $C H_2$, welches in das Molekül eines Kohlenwasserstoffs eintritt, die Verbrennungswärme von 1 Gr. der Verbindung um 34,78 Wärmeeinheiten kleiner wird. Die Verbrennungswärmen der flüssigen Kohlenwasserstoffe lassen sich darstellen durch die Formel

$$W = 11678{,}5 - n \,.\, 37{,}48,$$

wenn $n$ die Anzahl der zu einem Molekül vereinigten Moleküle $C H_2$ bedeutet. Für das Aethylen im flüssigen Zustande würde sich darnach $11603{,}6 = W$ ergeben, so dass die Energie im gasförmigen Zustande einen um 254,2 Wärmeeinheiten grössern Wärmewerth hätte als im flüssigen Zustande. Wie für die polymeren Kohlwasserstoffe zeigt sich der Unterschied der Verbrennungswärmen auch bei Aceton und buttersaurem Aethyl.

Aceton $C_3\, H_6\, O$ . . . 7303

buttersaures Aethyl $C_6\, H_{12}\, O_2$ . . . 7091.

Aus den Versuchen von Dulong glaubte man früher den Schluss ziehen zu können, dass die von einer Verbindung bei der Verbrennung gebildete Wärme gleich der Summe der Wärmemengen sein müsste, welche die Bestandtheile der Verbrennung für sich verbrannt liefern würden. Die Unrichtigkeit dieses Satzes, welche die mitgetheilten Zahlen bereits beweisen, ergibt sich aus der mechanischen Wärmetheorie unmittelbar, nach welcher die bei der Verbrennung einer Substanz entwickelte Wärmemenge gleich der Differenz der Energie der betreffenden Substanzen vor und nach der Verbrennung ist. Da die Energie einer Verbindung im allgemeinen eine andere ist, als jene der getrennten sie zusammensetzenden Substanzen, so muss die Verbrennungswärme der Verbindung eine andere sein als diejenige der getrennten Bestandtheile. Ist die Energie einer Verbindung grösser als die der Bestandtheile, das heisst also, ist die Bildung der Verbindung von einem Verbrauche von Wärme begleitet, so muss die Verbrennungswärme der Verbindung eine grössere sein; ist die Energie einer Verbindung kleiner als jene der Bestandtheile, das heisst, zeigt sich bei ihrer Bildung eine Wärmeentwicklung, so muss die Verbrennungswärme eine kleinere sein als diejenige der Bestandtheile.

Schon Hess[1]) und besonders Favre und Silbermann[2]) leiteten aus ihren Beobachtungen diesen Satz ab, den die letztern in der Form aufstellten, dass die Wärme, welche bei der Verbrennung oder überhaupt bei der Bildung einer chemischen Verbindung entwickelt wird, gleich ist der algebraischen Summe aller derjenigen Wärmemengen, welche bei allen intermediären Processen entwickelt werden, oder verbraucht werden, wenn sie nach einander und unabhängig von einander vor sich gingen.

---

1) *Hess,* Poggend. Ann. Bd. LVI.

2) *Favre* und *Silbermann,* Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXXIV.

Demnach muss z. B. 1 Gramm Kohle, wenn es zu Kohlensäure verbrannt wird, genau so viel Wärme entwickeln, als wenn es zunächst in Kohlenoxyd verwandelt und dann dieses zu Kohlensäure verbrannt wäre. Da nun 1 Gr. Kohle beim Verbrennen zu Kohlensäure 8080 Wärmeeinheiten gibt, 1 Gr. Kohle bei der Oxydation von Kohlenoxydgas zu Kohlensäure 5607 Wärmeeinheiten entwickelt, so muss hiernach 1 Gr. Kohle bei der Oxydation zu Kohlenoxydgas 2473 Wärmeeinheiten entwickeln.

Man konnte nun diese Wärmemenge direkt experimentell bestimmen. Bei der Verbrennung der Kohle entstand immer eine gewisse Menge Kohlenoxyd. Sei nun bei einem Versuche die zu Kohlensäure verbrannte Kohle gleich $A$, die zu Kohlenoxyd verbrannte gleich $B$, sei ferner $x$ die Wärmemenge, welche bei der Verbrennung von 1 Gr. Kohle zu Kohlensäure, $y$ die, welche bei der Verbrennung zu Kohlenoxyd frei wird, und sei $C$ die überhaupt bei diesem Versuche entwickelte Wärmemenge, so muss jedenfalls

$$A \,.\, x + B \,.\, y = C$$

sein. Haben $A'$, $B'$, $C'$ für einen andern Versuch dieselbe Bedeutung, so muss ebenfalls

$$A' \,.\, x + B' \,.\, y = C'$$

sein. Aus diesen beiden Gleichungen folgt

$$x = \frac{B\,C' - B'\,C}{A'B - A\,B'};\quad y = \frac{A\,C' - A'\,C}{B'A - B\,A'}.$$

In dieser Weise fand sich in der That

$$x = 8097{,}0;\quad y = 2397{,}8.$$

Wir werden demnächst noch eine Anzahl anderer Bestätigungen für diesen Satz erhalten.

Aus dem Satze, dass die bei der Verbrennung einer Substanz entwickelte Wärme dem Wärmewerth der Differenz der Energie der Substanzen vor und nach der Verbrennung gleich sein muss, ergibt sich, dass je nach der Energie einer Verbindung die Verbrennungswärme derselben grösser oder kleiner sein kann als jene der einzelnen Bestandtheile; schliesslich ist der Fall möglich, dass die Verbrennungswärme der Verbindung derjenigen der Bestandtheile genau gleich ist. Alle diese Fälle kommen nun in der That vor, wie folgende kleine Tabelle zeigt.

| Substanzen | Verbrennungswärme | | Differenz |
|---|---|---|---|
| | der Verbindung | der Elemente | |
| Sumpfgas. . . . . . . | 13063,0 | 14607,0 | — 1612,0 |
| Aethylalkohol . . . . | 7183,6 | 7212,3 | — 28,7 |
| Amylalkohol . . . . . | 8958,6 | 9425,2 | — 466,6 |
| Aethylen . . . . . . . | 11857,8 | 11848,8 | + 9,0 |
| Methylalkohol . . . . | 5307,1 | 5184,0 | + 123,1 |
| Schwefelkohlenstoff . | 3400,0 | 3145,3 | + 254,7 |

Die Verbrennungswärme des ölbildenden Gases ist demnach jener der Elemente gleich, diejenige der übrigen Verbindungen theils grösser, theils kleiner als jene der Elemente.

Eines interessanten Versuches von Nordenskiold[1]) müssen wir hier erwähnen, des Versuches nämlich auf Grund des Satzes, dass die Verbrennungswärmen gleich der Energiedifferenz der Substanzen vor und nach der Verbrennung sind, aus den Beobachtungen von Favre und Silbermann die Energie einiger Stoffe abzuleiten und so die Verbrennungswärme organischer flüssiger Verbindungen zu berechnen. Organische Flüssigkeiten, welche nach der Form $C_m H_n O_p$ zusammengesetzt sind, verwandeln sich bei der Verbrennung durch Aufnahme von $(2m + n - p)$ Atome Sauerstoff in Kohlensäure und Wasser. Bezeichnen wir nun den Wärmewerth der Energie eines Moleküls der Verbindung mit $U_{(v)}$, eines Atoms (16 Gewichtstheile) Sauerstoff mit $U_{(O)}$, eines Moleküls Kohlensäure mit $U_{(CO_2)}$ und eines Moleküls Wasser mit $U_{(H_2O)}$, so muss die Verbrennungswärme $W$ eines Moleküls der Verbindung gegeben sein durch die Gleichung

$$W = U_{(v)} + (2m + n - p)\, U_{(O)} - m\, U_{(CO_2)} - n\, U_{(H_2O)}.$$

Für die Energie der Verbindungen nahm nun Nordenskiold an, dass sie dem Molekulargewicht direkt, dem specifischen Gewicht umgekehrt proportional sei, setzte also

$$U_{(v)} = C \cdot \frac{M}{S},$$

worin $C$ eine für alle derartige Verbindungen gleiche Constante ist, $M$ das Molekulargewicht und $S$ das specifische Gewicht derselben bedeutet. In der sich dann ergebenden Gleichung

$$W = C \cdot \frac{M}{S} + (2m + n - p)\, U_{(O)} - m\, U_{(CO_2)} - n\, U_{(H_2O)}$$

ergab sich dann aus den von Favre und Silbermann beobachteten Verbrennungswärmen

$$C = 6946 \qquad U_{(CO_2)} = 189718$$
$$U_{(O)} = 117088 \qquad U_{(H_2O)} = 130960.$$

Dass in der That mit diesen vier Constanten die Verbrennungswärmen organischer Flüssigkeiten sich mit grosser Annäherung berechnen lassen, zeigt folgende Zusammenstellung einer Anzahl beobachteter und nach obiger Gleichung berechneter Verbrennungswärmen. Dieselben beziehen sich auf ein Molekül der Verbindungen.

| Substanz | Molekularformel | Molekulargewicht | Verbrennungswärme berechnet | Verbrennungswärme beobachtet |
|---|---|---|---|---|
| Aethyläther | $C_4\, H_{10}\, O$ | 74 | 689206 | 668042 |
| Amyläther | $C_{10}\, H_{22}\, O$ | 158 | 1572293 | 1609704 |
| Methylalkohol | $C\ H_4\ O$ | 32 | 171520 | 169827 |

1) *Nordenskiold*, Poggend. Ann. Bd. CIX.

| Substanz | Molekularformel | Molekular-gewicht | Verbrennungswärme berechnet | Verbrennungswärme beobachtet |
|---|---|---|---|---|
| Aethylalkohol | $C_2\ H_6\ O$ | 46 | 324927 | 330464 |
| Essigs. Methyl | $C_3\ H_6\ O_2$ | 74 | 395139 | 395308 |
| Ameisens. Aethyl | $C_3\ H_6\ O_2$ | 74 | 401689 | 390631 |
| Buttersäure | $C_4\ H_8\ O_2$ | 88 | 506479 | 496936 |
| Essigs. Aethyl | $C_4\ H_8\ O_2$ | 88 | 559513 | 553758 |

An diesen Zahlen möge es genügen, um die in der That ziemlich nahe Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Zahlen, deren Unterschiede nicht 4% der beobachteten Zahlen überschreiten, zu zeigen. Eine vollständige Uebereinstimmung ist, selbst die strenge Richtigkeit der Annahme, dass die Energie der Verbindungen dem Molekulargewicht derselben direkt, dem specifischen Gewicht umgekehrt proportional sei, zugegeben, nicht zu erwarten, da die zu den Versuchen benutzten Präparate niemals genau die theoretische Zusammensetzung haben und da in jenen Gleichungen nicht auf die Abhängigkeit der Energie von der Temperatur Rücksicht genommen ist. Es würde voreilig sein, die Annahme Nordenskiold's schon jetzt zu weitern Schlüssen zu benutzen; man sieht indess, dass hier ein Weg angedeutet ist, um die sonst nicht zu bestimmenden Werthe der Energie eines Körpers zu finden.

## §. 79.

**Wärmeerzeugung durch andere chemische Processe.** Die Oxydation einer Substanz, d. h. die Verbindung derselben mit Sauerstoff, ist nach dem Vorigen im allgemeinen mit einer beträchtlichen Wärmeentwicklung verbunden. Einige wenige Fälle gibt es jedoch, wobei nach den Versuchen von Favre und Silbermann das Gegentheil stattfindet, wo die Bildung des Oxydes Wärme verbraucht, welche bei der Zersetzung wiederum frei wird[1].

Schon Thenard hatte gefunden, dass das Wasserstoffsuperoxyd ($H_2\ O_2$) bei der Zersetzung sich erwärmt. Favre und Silbermann fanden in der That, dass für jedes Gramm Sauerstoff, welches bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes frei wird, 1363 Wärmeeinheiten entwickelt werden. Nach dem Satze nun, dass jede Verbindung bei ihrer Zersetzung so viel Wärme verbrauche oder entwickele, wie sie bei der Bildung entwickelt oder gebraucht hat, folgt, dass bei der Oxydation des Wassers für jedes Gramm eintretenden Sauerstoffes eine ebenso grosse Wärmemenge verbraucht wird.

Gleiches wie bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes zeigt sich bei derjenigen des Stickoxyduls. Es folgte das zunächst schon aus Dulong's Verbrennung von Kohle in Stickoxydulgas, denn die Wärmemenge, welche die brennende Kohle in demselben entwickelte, war grösser, als wenn dieselbe in Sauerstoff brannte. Favre und Silbermann bestätigten dieses Resultat; sie

1) *Favre* und *Silbermann*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXXVI.

funden auf zwei verschiedenen Wegen, dass für jedes Gramm Sauerstoff, welches bei der Zersetzung des Stickoxyduls frei wird, ungefähr 1100 Wärmeeinheiten entwickelt werden. Indem sie Kohle in Stickoxydul verbrannten, erhielten sie 1154 Wärmeeinheiten, und indem sie Stickoxydul durch Erwärmen zersetzten 1090 Wärmeeinheiten.

Zu letzterm Resultate gelangten sie auf folgende Weise. In der Verbrennungskammer wurde eine gewogene Quantität Kohlen in einem Drahtkorbe verbrannt, durch dessen Mitte ein dünnes Schlangenrohr hindurchging. Während die Kohlen in Gluth waren, liess man durch dieses Schlangenrohr ein gemessenes Volumen Stickoxydul hindurchgehen. Das Gas wurde dann aufgefangen und, um die Menge zersetzten Stickoxyduls zu erhalten, analysirt. Man hatte nun in dem Calorimeter die gesammte entwickelte Wärmemenge beobachtet; zog man davon die bekannte, durch Verbrennung der Kohle entwickelte Wärme ab, so erhielt man die durch Zersetzung des Stickoxyduls freigewordene Wärmemenge.

Auch die übrigen chemischen Processe sind stets mit einer Aenderung des Wärmezustandes der Bestandtheile verbunden, und zwar im allgemeinen die Verbindungen mit Wärmeentwicklung, die Zersetzungen mit Wärmeverbrauch. Die zusammengesetztern chemischen Processe, bei welchen zugleich chemische Verbindungen und Zersetzungen vor sich gehen, liefern oder verbrauchen daher Wärme, je nachdem die bei den eintretenden Verbindungen entwickelte Wärme grösser oder kleiner ist als die bei den Zersetzungen verbrauchte Wärme.

Die bei der Bildung von Chlorverbindungen entwickelte Wärme ist zuerst direkt von Andrews[1]) untersucht worden, das von ihm dabei benutzte Verfahren ist dem bei der Verbrennung der Gase angewandten ganz ähnlich. Der Verbrennungsraum wurde mit einem gemessenen Volumen trocknen Chlorgases gefüllt, und die betreffende Substanz in denselben, in einer Kugel von dünnem Glase eingeschlossen, hineingebracht. Durch rasche Rotation des Apparates in der dort beschriebenen Weise wurde die Glaskugel zerbrochen, und dann, wie es dort beschrieben ist, die Temperaturerhöhung des Calorimeters in Folge der Einwirkung des Chlors auf die betreffende Substanz beobachtet. Die von Andrews erhaltenen Resultate zeigt folgende Tabelle.

| Substanzen | Wärmemenge entwickelt durch | | | 1 Gr. Substanz |
|---|---|---|---|---|
| | 1 Gr. Chlor | 1 Liter Chlor | 1 Aequiv. Chlor | |
| Kalium . . . . . | 2943 | 9329 | 13008 | 2655 |
| Zinn . . . . . . | 897 | 2844 | 3966 | 1079 |
| Antimon . . . . | 860 | 2726 | 3804 | 707 |
| Arsen . . . . . | 704 | 2232 | 3114 | 994 |

1) *Andrews,* Poggend. Ann. Bd. LXXV.

| Substanzen | Wärmemenge entwickelt durch | | | 1 Gr. Substanz |
|---|---|---|---|---|
| | 1 Gr. Chlor | 1 Liter Chlor | 1 Aequiv. Chlor | |
| Quecksilber . . | 822 | 2605 | 3633 | — |
| Phosphor . . . | 607 | 1925 | 2683 | 3422 |
| Zink . . . . . . | 1427 | 4524 | 6309 | 1529 |
| Kupfer . . . . . | 859 | 2734 | 3805 | 961 |
| Eisen . . . . . | 921 | 2920 | 4072 | 1745 |

Favre und Silbermann untersuchten direkt[1]) nur die Verbindungswärme des Chlors mit dem Wasserstoff, indem sie in die Verbrennungskammer des Calorimeters zugleich Chlor und Wasserstoff durch das Rohr $B$ einleiteten, in welches zu dem Ende ein enges Glasrohr eingesetzt war, durch welches das Chlor eintrat, während durch den äussern Ring Wasserstoffgas einströmte. Die Gase wurden vor dem Einsetzen des Rohres in die Kammer entzündet, und dann die Verbrennung des Wasserstoffs im Chlor dadurch unterhalten, dass vor der Ausströmungsöffnung ein Platinschwamm aufgehängt wurde. Nach diesen Versuchen gab 1 Gr. Wasserstoff in Chlor zu Chlorwasserstoffsäure verbrannt 23783,3 Wärmeeinheiten.

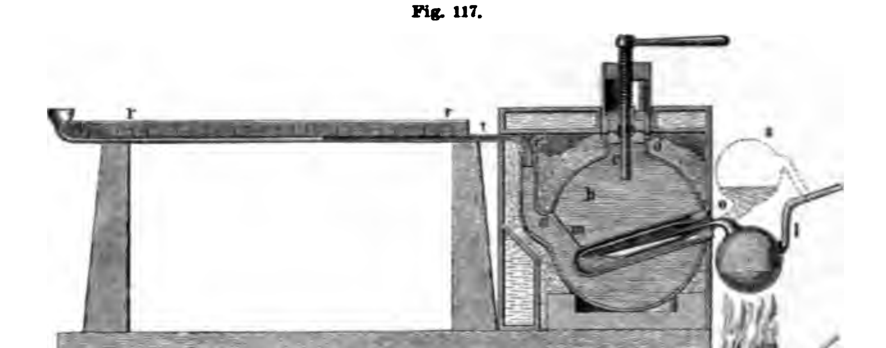
Die Untersuchung der sonstigen Chlorverbindungen, sowie der Brom- und Jod-Verbindungen haben Favre und Silbermann auf indirektem Wege durch doppelte Zersetzungen gelöster Verbindungen geführt. Wir werden daher zunächst die zu diesen Untersuchungen überhaupt benutzte Methode näher zu betrachten haben.

Der zu den Versuchen über die Wärmeentwicklung bei der Darstellung von Verbindungen auf nassem Wege angewandte Apparat war ein Quecksilbercalorimeter Fig. 117, oder eigentlich ein Thermometer mit sehr grossem Gefäss, welches so eingerichtet war, dass die zu untersuchenden chemischen Reactionen im Innern des Gefässes vor sich gingen. Der Apparat hat folgende Einrichtung[2]). Ein Glasballon von ungefähr 1 Liter Inhalt $b$, Fig. 117, hat drei Oeffnungen; durch die erste $o$ ist ein dünnwandiges Rohr von Eisen oder Platin bis $m$ in den Ballon eingeführt, welches bei $o$ eingekittet und mit seinem andern verschlossenen Ende gegen ein Glasstäbchen $m$ gelegt ist, welches verhindert, dass das Röhrchen durch den Auftrieb im Quecksilber gehoben wird. In dieses Rohr ist ein dünnwandiges, ebenfalls an dem innern Ende verschlossenes Glasröhrchen eingesetzt, welches dazu dient, die Stoffe, welche auf einander reagiren sollen, aufzunehmen. Bei $o$ ist dasselbe mit einem Kork befestigt. Der Zwischenraum zwischen dem Glasrohr und dem eisernen Rohre ist mit Quecksilber angefüllt, damit die im Innern des Glas-

1) *Favre* und *Silbermann*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXXIV.
2) *Favre* und *Silbermann* a. a. O. T. XXXVI.

rohres entwickelte Wärme sich leicht und schnell dem Quecksilber des Gefässes mittheilt. An die zweite Oeffnung *o'* ist ein nach oben gebogenes Rohr *ot'* angeschmolzen, in dessen oberes offenes Ende ein capillares Rohr *t't t* dicht eingesetzt ist; letzteres ist unmittelbar über *t'* in einem rechten Winkel umgebogen und verläuft von da an horizontal. Dieses Rohr dient als Thermometerröhre, also dazu, die durch die Erwärmung des Quecksilbers in *b* eintretenden Volumänderungen zu messen. Das Rohr *tt* hat eine Länge von 500 Millim., und ist genau kalibrirt; hinter demselben ist eine Millimeterskala *rr* angebracht, dazu bestimmt, die Längen der Quecksilbersäule von einem bestimmten Nullpunkte in dem Rohre zu messen.

Fig. 117.



Die dritte obere Oeffnung *o''* lässt einen Stahlstempel in den Ballon eintreten, welcher in seiner obern Hälfte ein Schraubengewinde eingeschnitten hat und welcher durch eine feste Mutter geführt ist, so dass er gehoben und gesenkt werden kann. Derselbe dient dazu, vor jedem Versuche das Quecksilber in dem Rohre *tt* auf den Nullpunkt der Theilung einzustellen.

Der Ballon *b* liegt auf einem Korkringe und ist von einem Kasten umschlossen, welcher mit schlechten Wärmeleitern, gekämmter Wolle oder Watte, angefüllt ist.

Wie man sieht, wird nun das Quecksilber des Ballon *b* eine der ihm zugeführten Wärmemenge proportionale Ausdehnung erfahren, da man innerhalb der bei diesen Versuchen vorkommenden Temperaturen die specifische Wärme des Quecksilbers ohne Fehler für constant, und die Ausdehnung des Quecksilbers der Temperaturerhöhung proportional setzen darf. Um demnach aus der in dem Rohre *tt* beobachteten Ausdehnung des Quecksilbers ohne weiteres, d. h. ohne Kenntniss des Wasserwerthes des Apparates, auf die in demselben entwickelte Wärmemenge schliessen zu dürfen, hat man nur zu bestimmen, um wie viel sich das Quecksilber bei Zufuhr einer bekannten Wärmemenge ausdehnt. Um diese Ausdehnung zu erhalten, um also das Calorimeter zu

graduiren, wurde in die Glasröhre, welche zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanzen diente, eine gewogene Quantität siedendes Wasser eingeführt, dieses erkalten gelassen, das Maximum der Ausdehnung des Quecksilbers und in demselben Augenblicke die Temperatur des eingeführten Wassers mit einem kleinen Thermometer bestimmt. War die Siedetemperatur $T$, diejenige nach dem Erkalten $t$, war das Gewicht des Wassers $p$ und $n$ die beobachtete Verschiebung in Millimetern, so bewirken $p\,(T - t)$. Wärmeeinheiten eine Verschiebung von $n^{mm}$, somit jede Calorie die Verschiebung von

$$\frac{n}{p\,(T - t)} = C^{mm}.$$

Beobachtet man daher in einem Falle eine Verschiebung von $m \,.\, C^{mm}$, so weiss man, dass $m$ Wärmeeinheiten in das Quecksilber übergegangen sind. Zur Ausführung dieses Versuches diente die Pipette $l$; in dieselbe wurde vor dem Einführen in die Röhre eine gewogene Quantität Wasser eingefüllt, und diese dann zum Sieden erhitzt. Gerade bei beginnendem Sieden wurde dann rasch die Spitze der Pipette in das Röhrchen eingeschoben, die Pipette in die Lage $s$ gebracht, und die Flamme derselben genähert, damit alles Wasser siedend heiss in das Röhrchen hineinfliesse; der sich bei diesem letzten Erwärmen allenfalls entwickelnde Dampf entweicht dann durch das in der Hand gehaltene Rohr der Pipette; da die Menge desselben nur sehr klein ist, so entsteht kein merklicher Fehler dadurch, dass man als Wassermenge $p$ die vorhin eingefüllte Quantität nimmt, besonders, wenn man die Pipette vor dem Einfüllen feucht machte, so dass durch Adhäsion kein Wasser in derselben zurückgehalten wird.

Für ihren Apparat fanden Favre und Silbermann, dass einer Wärmeeinheit eine Verschiebung von $0{,}3^{mm}$ entsprach.

Zur Untersuchung der bei der Bildung von Chlorverbindungen frei werdenden Wärme wurde nun ein doppelter Weg eingeschlagen [1]). Bei dem ersten löste man eine gewogene Menge des Metalls in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, und beobachtete dabei die im Calorimeter frei werdende Wärme. Diese Wärme resultirte aus drei Processen, nämlich, erstens aus der Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure, zweitens aus der Bildung des Chlormetalls und drittens aus der Auflösung desselben in der übrigen verdünnten Säure. Da man nun wusste, welche Wärme bei der Bildung der Chlorwasserstoffsäure frei wird, so kannte man nach dem vorhin aufgestellten Satze, dass die bei der Zersetzung einer Verbindung verbrauchte Wärme der bei Bildung derselben frei gewordenen Wärme gleich ist, die bei der Zersetzung der Salzsäure verbrauchte Wärme. Die bei der Auflösung des Salzes verbrauchte Wärme wurde von Favre und Silbermann direkt mit Hülfe dieses Calorimeters bestimmt, wie, das bedarf wohl keiner weitern Erläuterung.

Ist nun $x$ die gesuchte Wärmemenge bei der Verwandlung von 1 Gr. Metall in Chlormetall, $R$ die bei dem beschriebenen Versuche beobachtete

1) *Favre* und *Silbermann*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXXVII.

Wärme, $e$ die Zersetzungswärme der erforderlichen Salzsäure und schliesslich $a$ die Auflösungswärme des gebildeten Salzes, so ist

$$R = x - e - a; \quad x = R + e + a.$$

In vielen Fällen wurde nur die sogenannte Bildungswärme in der Lösung gesucht und verglichen, als solche bezeichnen Favre und Silbermann die Grösse

$$x' = R + e.$$

Nach der zweiten Methode liessen Favre und Silbermann auf die wasserfreien Metalloxyde die verdünnte Chlorwasserstoffsäure wirken. Die dann frei werdende Wärme wurde als das Resultat folgender 5 Processe betrachtet.

1) Das wasserfreie Oxyd wird zersetzt, dabei wird die Wärmemenge $f$ verbraucht.

2) Die benöthigte Salzsäure wird zersetzt, dabei wird die Wärmemenge $e$ verbraucht.

3) Es bildet sich das Chlormetall und dabei wird die Wärmemenge $x$ frei.

4) Es bildet sich aus dem frei gewordenen Sauerstoff und Wasserstoff Wasser; dabei wird die Wärmemenge $b$ frei.

5) Das gebildete Chlormetall löst sich und verbraucht dazu die Wärmemenge $a$.

Es ist also

$$R = x + b - f - e - a; \quad x = R + f + e - b + a$$

oder

$$x' = R + f + e - b.$$

Die Wärmemenge $b$ ist aus der bei Verbrennung des Wasserstoffs gebildeten Wärme bekannt; die Wärmemenge $f$, welche bei der Zersetzung des Oxydes verbraucht wird, würde aus den Versuchen von Andrews über die bei der Verbrennung der Metalle entwickelte Wärmemenge bekannt sein; Favre und Silbermann zogen es indess vor, diese ebenfalls auf einem ähnlichen indirekten Wege zu bestimmen.

Auch hierbei wandten sie je nach der Natur des Metalles mehrere Methoden an; die einfachste war die, dass sie die Wärmemenge $R$ beobachteten, welche bei der Auflösung von 1 Gr. Metall in einer Sauerstoffsäure, z. B. Schwefelsäure resultirte; diese kann man als herrührend betrachten von der Wärmemenge $f$, welche bei Oxydation des Metalles frei wird, von der Wärmemenge $b$, welche bei der Zersetzung des Wassers verbraucht, der Wärmemenge $g$, welche bei der Verbindung des gebildeten Oxydes mit der Säure zu dem gelösten Metallsalze frei wird. Es ist demnach

$$R = f + g - b; \quad f = R + b - g.$$

Um nun $f$ zu erhalten, war noch eine Untersuchung der Wärmemengen $g$ erforderlich, welche bei der Verbindung eines Oxydes mit der betreffenden Säure zu dem gelösten Salze frei wird.

Dieselbe wurde so geführt, dass man entweder die Wärmemenge direkt beobachtete, welche bei der Auflösung von 1 Gr. Metalloxyd in der betreffenden Säure frei wurde, oder man zersetzte ein Salz des zu untersuchenden Oxydes mit einer Lösung von Aetzkali oder Ammoniak. Im ersten Falle beobachtete man die gesuchte Wärmemenge $g$ direkt, im zweiten resultirte die beobachtete Wärmemenge aus der bei Präcipitation des Oxydes verbrauchten Wärme, welche der gesuchten Wärmemenge $g$ gleich war, und der bei der Verbindung des Kali mit der Säure frei werdenden Wärme, welche vorher bestimmt war. Es ist demnach

$$R = g' - g;\quad g = g' - R.$$

Wir lassen hier zunächst einige Resultate über die Verbindungswärme einer Anzahl Oxyde mit Säuren folgen, da sie als Elemente in den weitern Untersuchungen benutzt werden. Es werden entwickelt bei der Verbindung von 1 Gr. der folgenden Oxyde mit

| Oxyde von | Schwefelsäure | Salpetersäure | Chlorwasserstoff | Bromwasserstoff | Essigsäure |
|---|---|---|---|---|---|
| Kalium . . . . . | 342,2 | 329,7 | 333,1 | 329,9 | 297,3 |
| Natrium . . . . | 520,1 | 493,2 | 492,7 | 489,1 | 438,7 |
| Ammonium . . | 565,0 | 526,7 | 520,6 | — | 486,5 |
| Barium . . . . . | 270,5 | 202,1 | 201,4 | — | 174,5 |
| Strontium . . . | — | — | 278,9 | — | — |
| Calcium . . . . | 669,8 | 605,1 | 606,5 | — | 524,1 |
| Magnesium . . | 719,9* <br> 723,7 | 642,4 | 661,1 | — | 613,5 |
| Mangan . . . . | 345,1* <br> 346,2 | 310,6 | 320,7 | — | 285,2 |
| Eisen (Oxydul) | 302,5* <br> 306,7 | 248,4 | 273,1 | — | 238,6 |
| Zink . . . . . . | 255,2* <br> 252,0 | 203,2 | 202,6 | — | 188,3 |
| Kupfer . . . . | 193,8* <br> 194,5 | 159,5 | 160,4 | — | 131,6 |
| Blei . . . . . . | 101,9 | 82,5 | 101,1 | 99,9 | 64,0 |
| Silber . . . . . | 89,1 | 53,5 | 197,9 | 220,4 | — |

Die mit einem Asterisk versehenen Zahlen der ersten Reihe sind nach der zweiten Methode erhalten, indem ein Salz der betreffenden Basen mit Kali zersetzt wurde. Einzelne kleine Abweichungen in dem Verfahren bei verschiedenen Oxyden können wir hier nicht näher erläutern.

Eine zweite Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme der Metalle war die, dass das zu untersuchende Metall durch ein anderes aus seiner

Lösung metallisch niedergeschlagen wurde, so Kupfer durch Zink oder Eisen. Die resultirende Wärmemenge bestand dann aus der Verbrennungswärme des niederschlagenden Metalles und der Verbindung des erhaltenen Oxydes mit der Säure, ferner aus der bei der Zersetzung des Salzes und bei der Desoxydation des niederfallenden Metalles verbrauchten Wärme. Demnach ist

$$R = g + f - g' - f',$$

$g$ und $g'$ sind nach den eben mitgetheilten Untersuchungen bekannt, kennt man daher auch $f$ und $f'$ nach der ersten Methode, so kann man das noch unbekannte Glied finden. Der dritte bei Kalium und Natrium angewandte Weg war dann die direkte Oxydation dieser Metalle mit Wasser. In diesem Falle erhielt man die Verbrennungswärme der wasserfreien Oxyde, vermehrt um die bei Lösung derselben in Wasser frei gewordene Wärme.

Die von Favre und Silbermann auf diesem Wege erhaltenen Resultate, zusammengestellt mit denen von Andrews und Dulong sind:

| | | | Andrews | Dulong |
|---|---|---|---|---|
| Wasserfreie Oxyde | Zink . . . . | 1291,31 | 1301 | 1298 |
| | Kupfer . . . | 683,90 | 603 | 640 |
| | Eisen . . . | 1352,60 | | |
| | Blei . . . . | 266,11 | | |
| | Silber . . . | 56,60 | | |
| gelöst | Kalium . . . | 1954,81 | | |
| | Natrium . . | 3106,11 | | |

Die Zahl für Kupfer nach Andrews ist nur annähernd richtig, da sie berechnet wurde unter der Voraussetzung, dass alles Kupfer bei dessen Versuch zu Kupferoxyd verbrannt wäre. Die Zahl für Eisen gilt bei der Verbrennung desselben zu Eisenoxydul.

Hiermit sind nun alle Mittel gegeben, um durch die oben erwähnten Versuche oder entsprechende mit Jodwasserstoff, oder Bromwasserstoff oder Schwefelwasserstoff, die bei der Bildung von Jod, Chlor, Brom, Schwefel-Verbindungen entwickelte Wärmemenge zu bestimmen. Es würde zu weit führen, hier auf die Einzelnheiten dieser Versuche näher einzugehen. Die von Favre und Silbermann erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die Zahlen bedeuten die von diesen Forschern so genannten calorischen Aequivalente, das heisst, die Wärmemengen, welche bei dem Verbrauche der mit 1 Gr. Wasserstoff aequivalenten Mengen der betreffenden Metalle frei werden; sie beziehen sich auf die Darstellung der trockenen Verbindung.

| Metalle | Oxyde | Chlorüre | Bromüre | Jodüre | Sulfüre |
|---|---|---|---|---|---|
| Wasserstoff. . | 34462 | 23783 | 9322 | — 3606 | 2741 |
| Kalium . . . . | — | 100960 | 90188 | 77268 | 45638 |
| Natrium . . . | — | 94847 | — | — | — |
| Zink . . . . . | 42451 | 50296 | — | — | 20940 |
| Eisen . . . . . | 37828 | 49651 | — | — | 17753 |
| Kupfer . . . . | 21885 | 29524 | — | — | 9133 |
| Blei. . . . . . | 27675 | 44730 | 32802 | 23208 | 9556 |
| Silber. . . . . | 6113 | 34800 | 25618 | 18651 | 5524 |

Wie man sieht, wird bei der Bildung von Jodwasserstoff Wärme verbraucht. Es ergab sich das auf folgende Weise, woraus zugleich die Bestimmungsweise der bei der Bildung von Jodwasserstoff, Bromwasserstoff und Schwefelwasserstoff frei gewordenen Wärme zu ersehen ist.

Durch die Zersetzung einer Lösung von Jodwasserstoff mit Chlor ergaben sich für die Wärmeentwicklung bei der Bildung von Jodwasserstoffsäure aus 1 Gr. Wasserstoff in wässeriger Lösung 15004,2 Wärmeeinheiten. Direkte Versuche ergaben dann, dass bei der Lösung jedes Gramms Jodwasserstoffsäure in Wasser 147,7 Wärmeeinheiten entwickelt wurden. Die Lösung der in dem erwähnten Versuche dargestellten Säure entwickelte daher allein 18610 Wärmeeinheiten. Bei der Bildung der Säure wurden daher 3606 Wärmeeinheiten verbraucht.

Aus diesen Zahlen ziehen die beiden Physiker den Schluss, dass eine Verbindung um so mehr Wärme entwickle, je stabiler sie sei; die beiden Oxyde, welche durch Wärme allein nicht zersetzt werden können, Eisenoxydul und Zinkoxyd, haben die grösste Verbrennungswärme, während das leicht reducirbare Silberoxyd die geringste Wärme entwickelt.

In physikalischer Beziehung sind die in der vorigen Tabelle enthaltenen Zahlen nicht vergleichbar, da die Molekularconstitution der einzelnen Verbindungen und deshalb auch die beim Festwerden eintretende Wärmeentwicklung eine verschiedene sein muss. Vergleichbare Zahlen erhält man nur, wenn man die von uns vorhin sogenannte Bildungswärme in der Lösung vergleicht. Wir erhalten dann folgende kleine Tabelle.

| Metalle | Oxyde | Chlorüre | Bromüre | Jodüre | Sulfüre |
|---|---|---|---|---|---|
| Wasserstoff. . | „ | 40192 | 28404 | 15004 | — 6247* |
| Kalium . . . . | 76238 | 97091 | 85678 | 72479 | 50906 |
| Natrium . . . | 73510 | 94326 | 82616 | 69143 | 48340 |
| Zink . . . . . | 35751* | 56567 | 44857* | 31384* | 10581* |
| Eisen . . . . . | 32554* | 53350 | 41640* | 28167* | 7364* |
| Kupfer . . . . | 13684* | 34500 | 22790* | 9317* | — 11486* |
| Blei. . . . . . | 21808* | 42661* | 31248* | 18049* | — 3461* |
| Silber. . . . . | — 2808* | 18049* | 6636* | — 6563* | — 28073* |

Die mit einem Asterisk versehenen Zahlen sind berechnet. Es ergibt sich nämlich aus diesen Zahlen eine bemerkenswerthe Relation über die verschiedenen Verbindungswärmen. Bildet man nämlich die Differenzen der Verbrennungswärmen zu Oxyden und der Clorüre, Bromüre u. s. w., so findet man die für alle Metalle gleich. So ist jede Zahl der zweiten Reihe um 20834 grösser als die der ersten Reihe

$$76238 + 20834 = 97072; \quad 73510 + 20834 = 94344;$$

jede der dritten Reihe ist nahe 9273 grösser als die der ersten Reihe oder 11637 kleiner als die der zweiten, denn

$$40192 - 11637 = 28555; \quad 97091 - 11637 = 85354; \quad 94326 - 11637 = 82689.$$

Favre und Silbermann schliessen daraus, dass die calorischen Aequivalente der Metalle bei ihren Verbindungen mit den verschiedenen Metalloiden sich um eine constante Grösse von einander unterscheiden. Diese constanten Differenzen nennen sie den Modul der Metalloide. Der Modul der verschiedenen Metalloide ist nach ihnen gegen Sauerstoff,

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chlor | + 20834; | Jod | — 4063 |
| Brom | + 9273; | Schwefel | — 25219. |

Mit Hülfe dieser Module sind die mit einem Asterisk bezeichneten Zahlen für Zink, Eisen und Kupfer berechnet. Diese Tabelle zeigt weiter, dass die Zahlen einer und derselben Horizontalreihe, welche also einem und demselben Metalle angehören, sich von denen einer andern ebenfalls durch eine constante Differenz unterscheiden. Diese constanten Differenzen nennen Favre und Silbermann die Module der Metalle. Gegen Kalium sind dieselben

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wasserstoff | — 57216 | Kupfer | — 62591 |
| Natrium | — 2724 | Blei | — 54430 |
| Zink | — 40524 | Silber | — 79042. |
| Eisen | — 43741 | | |

Die Zahlen für Blei und Silber sind noch nach einer andern Beziehung berechnet. Die für die bei der Verbindung von Basen mit Säuren entwickelten Wärmemengen gefundenen Zahlen zeigen, dass die salpetersauren Salze und Chlormetalle, wenn sie gelöst sind, immer dieselbe Wärmemenge geben. Nimmt man diesen Satz auch für Silber und Blei als richtig an, so würde ein Gramm Bleioxyd bei der Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure, also bei der Bildung von Chlorblei, vorausgesetzt, das letztere sei gelöst, 82,5 und ein Gramm Silberoxyd bei der Ueberführung in gelöstes Chlorsilber 53,50 Wärmeeinheiten entwickeln. Daraus berechnet man dann wie bei den andern Metallen das calorische Aequivalent des Silbers und Blei bei der Ueberführung in gelöste Chlormetalle, und daraus mit Hülfe der betreffenden Module die übrigen Zahlen.

Favre und Silbermann und später Favre allein [1]) haben wie schon früher

1) *Favre*, Thèses présentées à la faculté des sciences de Paris 1856. Liebig's Ann. Bd. LXXXVIII.

Hess[1]), Woods[2]), Andrews[3]) und andere ihre Untersuchungen noch auf andere chemische Processe ausgedehnt, sie haben die bei Zersetzung und Bildung der verschiedensten basischen, neutralen, und sauren Salze eintretenden Aenderungen des Wärmezustandes untersucht. Es genüge jedoch, auf alle diese Untersuchungen nur hingewiesen zu haben, da sich aus denselben keine allgemeinen Sätze ergeben haben. Einige Sätze, welche Hess und Andrews aus ihren Versuchen ableiteten, haben die ausgedehntern Untersuchungen von Favre und Silbermann nicht bestätigt. Weitern Untersuchungen wird es vorbehalten sein, mit Hülfe des von diesen Forschern gesammelten schätzbaren Materials allgemeinere Gesetze aufzusuchen.

## §. 80.

**Thierische Wärme.** Ausser den erwähnten ist jeder Mensch und jedes Thier eine Wärmequelle, wie sich unmittelbar daraus ergibt, dass die grosse Mehrzahl der Thiere eine von derjenigen der Umgebung fast vollkommen unabhängige Körpertemperatur hat und dass alle eine höhere Körpertemperatur haben als das Mittel, in welchem sie leben. So ist nach den Messungen verschiedener Physiologen die eigene Körperwärme des Menschen ungefähr 37°, im Kindesalter ist sie etwas höher, etwa 37°,6. Man erhält dieselbe, indem man ein Thermometer unter die Zunge oder in die Achselhöhle bringt, und so lange an der Stelle lässt, bis die Temperatur constant geworden ist. Diese Temperatur ist im Winter fast genau dieselbe wie im Sommer, sie ist mit äusserst kleinen Schwankungen auch dieselbe für Bewohner der heissen und kalten Zone.

Die Körpertemperatur der Säugethiere ist der des Menschen so ziemlich gleich, sie schwankt bei den verschiedenen zwischen 37° und 40°; die Temperatur der Vögel ist um weniges höher, sie schwankt zwischen 41° und 44°.

Die Temperatur der sogenannten kaltbütigen Thiere, Fische, Reptilien ist von der Temperatur der Umgebung nicht unabhängig, meist aber 1°—2° höher als dieselbe.

Aus dieser Thatsache, dass der thierische Körper eine constante höhere Temperatur hat als die Umgebung, ergibt sich, dass in dem Organismus selbst eine bedeutende Wärmequelle vorhanden sein muss, denn aus derselben folgt, dass der thierische Körper bedeutende Wärmemengen nach aussen abgeben muss. Derselbe ist in seiner ganzen Oberfläche von einem kältern Raume umgeben, er gibt also theils durch Strahlung, theils durch Leitung den Gesetzen der Erkaltung gemäss Wärme an seine Umgebung ab.

Ausserdem ist die Oberfläche der Haut stets mit mehr oder weniger Feuchtigkeit bedeckt, welche von derselben verdunstet und dabei eine gewisse

1) *Hess*, Poggend. Ann. Bd. XLVII, L, LII, LIII, LVI, LVII und LXVI.
2) Woods Philosophical Magazin 4 ser. II, III, IV.
3) *Andrews*, Poggend. Ann. Bd. LIV, LXVI und LXXXI.

Wärmemenge verbraucht. Wie gross diese Wärmeabgabe ist, lässt sich nicht bestimmen, sondern nur schätzen; die einfache Ueberlegung aber, dass der menschliche Körper mit einer Oberfläche von durchschnittlich 1,5 Quadratmeter mit einer Umgebung in Berührung ist, deren durchschnittliche Temperatur wir gleich 20°, also 17° kälter als die des Körpers setzen können, zeigt, dass diese Wärmeabgabe äusserst beträchtlich ist.

Ferner wird in dem thierischen Organismus Wärme dadurch verbraucht, dass die Speisen und Getränke, welche er einnimmt, die Luft, welche er einathmet, eine niedrigere Temperatur haben als der Körper, und auf die Temperatur des Körpers erwärmt werden. Schliesslich wird eine nicht unbeträchtliche Wärmemenge verbraucht bei der Bildung des Wasserdampfes, welchen das Thier bei dem Ausathmen mit aushaucht. Für einen Menschen von 82 Kilogramm Körpergewicht berechnet Helmholtz[1]) die in 24 Stunden abgegebene Wärmemenge zu durchschnittlich 2700000 Wärmeeinheiten.

Die Quelle dieser Wärme bilden nun ohne Zweifel die verschiedenen chemischen Processe, welche im Innern des menschlichen und thierischen Organismus die verschiedenen Nahrungsmittel durchzumachen haben. Das Körpergewicht eines erwachsenen Menschen oder Thieres bleibt sich unter normalen Verhältnissen fast ganz gleich, es schwankt im Laufe des Jahres nur um wenige Pfunde; die gesammte Menge der Nahrungsmittel, welche der Körper aufnimmt, wird daher wieder von ihm abgegeben. Die Nahrungsmittel bestehen nun zum grössten Theile aus Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff und geringen Mengen anorganischer Substanzen. Dieselben verlassen den Organismus in ganz andern Formen; ein Theil derselben wird in den Excrementen unzersetzt oder nur wenig verändert wieder ausgestossen, die Hauptmenge, welche in flüssiger Form in dem Körper zur Circulation kommt, wird in demselben in Harnstoff, kohlensaures Ammoniak u. s. w. verwandelt, welche mit einem Theile des aufgenommenen Wassers im Urine wieder abgeschieden werden, und das noch Uebrige wird gasförmig als Kohlensäure oder Wasser theils durch den Respirationsprocess, theils durch die Aushauchungen der Haut wieder ausgeführt.

Eine ausführliche Darlegung der verschiedenen Processe, deren Anfangs- und Endglieder wir so eben erwähnten, würde uns zu weit in die physiologische Chemie führen, es sei hier nur erwähnt, dass alle diese Processe wahre Verbrennungsprocesse mit Hülfe des in der Respiration aufgenommenen Sauerstoffes sind. Nach den Untersuchungen von Magnus[2]), welche in neuester Zeit vielfach bestätigt sind, tritt in den Lungen an die Stelle der Kohlensäure im venösen Blute Sauerstoff, welcher von demselben absorbirt wird. Das dadurch zu arteriellem gewordene Blut wird dann durch die Contraction des Herzens,

1) *Helmholtz*, Encyclop. Wörterbuch der medicinischen Wissenschaften. Berlin. Artikel: Wärme.

2) ***Magnus***, Poggend. Ann. Bd. XL u. LXVI.

in welches es durch die die Lungen mit dem Herzen verbindende Vene zurückkehrt, in den grossen Kreislauf gesendet, und kommt in diesem mit den durch den Verdauungsapparat bereits in gewisser Weise geänderten, in den Capillaren niedergelegten Nahrungsstoffen in Verbindung. Durch den im Blute vorhandenen Sauerstoff werden dann die durch den Verdauungsapparat gebildeten Verbindungen oxydirt und in jene Stoffe verwandelt, welche theils im Urin, theils durch den Athmungsprocess oder durch die Aushauchungen der Haut fortgeschafft werden.

Die chemischen Processe im Innern des Körpers sind demnach ziemlich verwickelt, die Gesammtmenge der durch dieselben entwickelten Wärme lässt sich indess mit Hülfe der im Vorigen erkannten Sätze leicht, wenn auch noch nicht numerisch, bestimmen. Wir sahen nämlich, dass die Wärmeentwicklung bei einem chemischen Processe nur von dem Anfangs- und Endgliede desselben abhängt; verbrennen wir Kohle zu Kohlensäure direkt oder dadurch, dass wir sie erst in Kohlenoxyd überführen und dieses verbrennen, jedes Gramm freie Kohle liefert auf beiden Wegen 8080 Wärmeeinheiten; verbrennen wir Zink direkt zu Zinkoxyd oder lösen wir es zuerst in einer Säure auf und fällen es als Zinkoxyd mit Kali, die Wärmemenge, welche die Oxydation des Zinks liefert, ist immer dieselbe.

Aus diesem Satze folgt nun, dass die thierische Wärme ganz genau gleich derjenigen sein muss, welche eine direkte Verbrennung der aufgenommenen Nahrungsmittel zu den letzten Produkten des Ernährungsprocesses erzeugen würde. Wie erwähnt, sind diese Produkte, ausser den unzersetzten Theilen, im wesentlichen Kohlensäure, Wasser, kohlensaures Ammoniak und Harnstoff; rechnen wir den letztern, er ist zusammengesetzt nach der Formel $C\,H_4\,N_2\,O$, mit Hinzufügung der benöthigten zwei Moleküle Wasser ($H_4\,O_2$) als kohlensaures Ammoniak ($2\,N\,H_4\,.\,C\,O_3 = C\,H_4\,N_2\,O + H_4\,O_2$), bei welcher Umsetzung keine bedeutende Wärmeentwicklung stattfinden kann, so muss die im Organismus entwickelte Wärmemenge gleich derjenigen sein, welche bei Verbrennung der entsprechenden Menge Nahrungsmittel zu Kohlensäure, Wasser und Ammoniak entwickelt wird.

Der experimentelle Beweis für die Richtigkeit dieser Theorie der thierischen Wärme würde dadurch zu führen sein, dass man in einem Calorimeter die Wärmemenge bestimmte, welche ein Thier abgibt und diese mit der so eben berechneten vergliche. Derartige Versuche sind vorzugsweise von Dulong[1]) und Despretz[2]) angestellt worden. Sie brachten verschiedene warmblütige Thiere in einen kupfernen mit Weidengeflecht innen ausgekleideten, rings von Wasser umgebenen Kasten, und beobachteten die Wärmemenge, welche die Thiere in einer gegebenen Zeit abgaben. Durch den Kasten ging ein regelmässiger Luftstrom, welcher die nothwendige Menge frischer Luft zuführte

1) *Dulong,* Ann. de chim. et de phys. T. I.
2) *Despretz,* Ann. de chim. et de phys. T. XXVI.

und die gasförmigen Respirationsprodukte wegführte. Letztere, in diesem Falle Kohlensäure und Wasser, wurden aufgefangen und quantitativ bestimmt. Es wurden dann die Wärmemengen berechnet, welche die Erzeugung einer gleichen Quantität Kohlensäure aus freier Kohle und die einer gleichen Quantität Wasser aus freiem Wasserstoff entwickelt haben würde. Dulong und Despretz glaubten, dass dieser Wärmemenge die von dem Thiere abgegebene gleich sein müsste. Wie man aber unmittelbar sieht, ist diese Annahme unrichtig, da die Verbrennungswärme einer Verbindung nicht gleich ist der Summe derjenigen seiner Bestandtheile. Dem entsprechend fanden Dulong und Despretz die berechnete Wärmemenge auch von der beobachteten verschieden, Dulong fand sie im Mittel gleich 0,752, und Despretz gleich 0,811 der beobachteten Wärmemenge.

Zur Vergleichung der Theorie mit der Erfahrung ist es zunächst erforderlich, die Wärmemengen experimentell zu bestimmen, welche bei der Verbrennung der Nahrungsmittel erzeugt werden, eine Aufgabe, welche bisher noch nicht hinreichend experimentell gelöst ist [1]).

---

1) Weiteres über die thierische Wärme sehe man in den Handbüchern der Physiologie von Müller, Ludwig u. a. und in der oben erwähnten Abhandlung von Helmholtz.

